

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平1-315736

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号

⑩公開 平成1年(1989)12月20日

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全49頁)

④発明の名称 シアン色素形成カプラーおよびこれを含むハロゲン化銀写真感光材料

⑪特願 平1-64850

⑫出願 平1(1989)3月16日

優先権主張 ⑬昭63(1988)3月16日 ⑭日本(JP) ⑮特願 昭63-62825

⑯発明者 青木 幸三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑰発明者 小野 三千夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

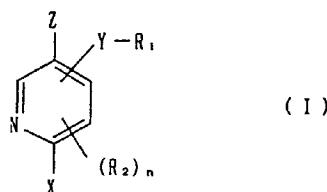
⑳代理人 弁理士 中村 稔 外8名  
最終頁に続く

## 明細書

1. 発明の名称 シアン色素形成カプラーおよびこれを含むハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式〔I〕で示されるシアン色素形成カプラー。



(式中、R<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表わし；R<sub>2</sub>はビリジン環に置換可能な基又は原子を表わし；Xは水素原子又はカップリング離脱基を表わし；Yは少なくとも1つのアミド結合及び／又はエステル結合を含む二価の連結基を表わし；Zは解離基を表わし；nは0、1又は2を表わし；nが2の場合は、2つのR<sub>2</sub>は

同一の基又は原子であっても互いに異なる基又は原子であってもよく、2つのR<sub>2</sub>は環を形成してもよく；nが1以上の場合、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とで環を形成してもよく；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXの少なくとも1つが、一般式〔I〕のうちR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>又はXが脱離したビリジル残基を1又は2以上置換基として含むこともでき；nが2であり、1つのR<sub>2</sub>が水酸基であり、該水酸基がビリジル環の窒素原子に対してオルト位又はパラ位に結合している場合、もう1つのR<sub>2</sub>はビリジル環の窒素原子に結合することができ、この場合オルト位又はパラ位に結合している水酸基は互変異性によりケトンとなることができる。)

(2) 請求項(1)記載の式〔I〕で示される少なくとも1つのシアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真材料などに用いられる新規なシアン色素形成カプラー及び該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

## (従来の技術)

ハロゲン化銀感光材料に露光を与えたあと、発色現像処理することにより、ハロゲン化銀により酸化された芳香族第一級アミンなどの現像主薬が色素形成カプラーと反応して色画像が形成される。一般にこの方法において、減色法による色再現法がよく使われ、青、緑および赤色を再現するために、それぞれ補色の関係にあるイエロー、マゼンタおよびシアンの色画像が形成される。

## (発明が解決しようとする課題)

シアン色画像形成カプラーとしては、フェノール類あるいはナフトール類が多く用いられている。ところが、従来用いられているフェノール類およびナフトール類から得られる色画像の保存性には

いくつかの問題が残されていた。例えば、米国特許第2,367,531号、第2,369,929号、第2,423,730号および第2,801,171号明細書などに記載の2-アシルアミノフェノールシアンカプラーより得られる色画像は、一般に熱堅牢性が劣り、米国特許第2,772,162号および2,895,826号に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールシアンカプラーより得られる色画像は、一般に光堅牢性が劣り、1-ヒドロキシ-2-ナフタミドシアンカプラーは、一般に、光および熱（特に温熱）堅牢性の両面が不十分である。

このようなシアン色素形成カプラーの欠点を改良するものとして例えば米国特許第4,327,173号、同4,564,586号に記載の5-ヒドロキシ-6-アシルアミノカルボスチリルシアンカプラーおよび米国特許第4,430,423号に記載の4-ヒドロキシ-5-アシルアミノオキシンドールカプラー、4-ヒドロキシ-5-アシルアミノ-2,3-ジヒドロ-1,3-ベンズイミダゾール-2-オンカプラーなどが開発されている。これらのカプラー

は耐光性および熱堅牢性の面ではすぐれたものである。これらのカプラーは、発色する母核にヘテロ原子を有する特異的なカプラーであるが、発色のための解離基を有する環はいずれもフェノールと同値である。

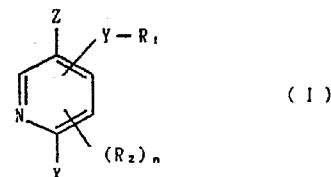
一方、解離基のついた環にヘテロ原子を導入したカプラーは米国特許第2,293,004号に3-ヒドロキシビリジンおよび2,6-ジヒドロキシビリジンが開示されているにすぎない。ところがこの米国特許明細書に記載された3-ヒドロキシビリジンより得られる吸収の吸収波長は非常に短波長側にあり、かつ吸収ピークもブロードである。さらにこの3-ヒドロキシビリジンは水溶性もある。そのため3-ヒドロキシビリジンは、いわゆるシアンカプラーとして使えないものであった。

そこで本発明の目的は、米国特許第4,327,173号、同4,564,586号に記載の5-ヒドロキシ-6-アシルアミノカルボスチリルシアンカプラーおよび米国特許第4,430,423号に記載の4-ヒドロキシ-5-アシルアミノオキシンドールカプラー

-、4-ヒドロキシ-5-アシルアミノ-2,3-ジヒドロ-1,3-ベンズイミダゾール-2-オンカプラーなどと同様の優れた耐光性および熱堅牢性を有するとともに、発色色素の吸収特性に優れた、即ち、吸収波形がシャープであり、かつ色再現性を改良できる、即ち色を再現する上で不要な短波長領域の可視吸収が少なく色再現領域を広くすることができる。解離基のついた環にヘテロ原子を導入した新規なシアンカプラーを提供することにある。

## (課題を解決するための手段)

本発明は、下記一般式(1)で示されるシアン色素形成カプラー。



(式中、R<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基を

表わし； $R_2$ はビリジン環に置換可能な基又は原子を表わし；Xは水素原子又はカップリング離脱基を表わし；Yは少なくとも1つのアミド結合及び／又はエステル結合を含む二価の連結基を表わし；Zは解離基を表わし；nは0、1又は2を表わし；nが2の場合は、2つの $R_2$ は同一の基又は原子であっても互いに異なる基又は原子であってもよく、2つの $R_2$ は環を形成してもよく；nが1以上の場合、 $R_1$ と $R_2$ とで環を形成してもよく； $R_1$ 、 $R_2$ 及びXの少なくとも1つが、一般式〔I〕のうち $R_1$ 、 $R_2$ 又はXが脱離したビリジル残基を1又は2以上置換基として含むこともでき；nが2であり、1つの $R_2$ が水酸基であり、該水酸基がビリジル環の窒素原子に対してオルト位又はパラ位に結合している場合、もう1つの $R_2$ はビリジル環の窒素原子に結合することができ、この場合オルト位又はパラ位に結合している水酸基は互変異性によりケトンとなることができる。)に関する。

さらに本発明は上記式〔I〕で示される少なくとも1つのシアノ色素形成カプラーを含有するハ

ロゲン化銀写真感光材料に関する。

以下に一般式〔I〕で表わされるシアノカプラーについて詳述する。

一般式〔I〕において $R_1$ は、好ましくは炭素数1～36の脂肪族基、好ましくは炭素数6～36の芳香族基（例えば、フェニル、ナフチル）、複素環基（例えば、3-ビリジル、2-フリル、モルホリノ）を表わす。

尚、本明細書中“脂肪族基”とは直鎖状、分歧状もしくは環状の、脂肪族炭化水素基を表わし、アルキル、アルケニル、アルキニル基など飽和および不飽和のものを包含する意味である。その代表例を挙げるとメチル、エチル、ブチル、ドデシル、オクタデシル、アイコセニル、iso-プロピル、tert-ブチル、tert-オクチル、tert-ドデシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、アリル、ビニル、2-ヘキサデセニル、プロパルギルである。

又“芳香族基”とは、単環又は多環縮合した芳香族基炭化水素基を表わし、“複素環基”とは炭素原子だけでなく、O、S、N、Pなどのヘテロ

原子の少なくとも1つを環内に含む環状基であり、3～8員環好ましくは5又は6員環が1つのものの外に、複素環どうし縮合してもよく、複素環がベンゼン環と縮合してもよい。また芳香族性を有しない環状基をも含む。

前記 $R_1$ を示す脂肪族基、芳香族基及び複素環基は、さらにアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基（例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（例えば2,4-ジtert-アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ）、アルケニルオキシ基（例えば2-プロペニルオキシ）、アミノ基（例えばブチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ）、アシリル基（例えばアセチル、ベンゾイル）、エステル基（例えばブトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、ブトキシスルホニル、トルエンスルホニルオキシ）、アミド基（例えばアセチルアミノ、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、メタンスルホニアミド、ブチルスルファ

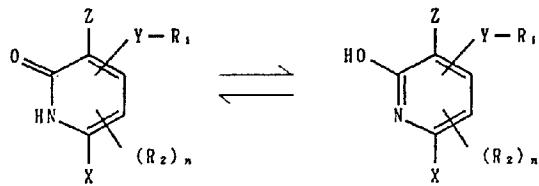
モイル）、スルファミド基（例えばジプロピルスルファモイルアミノ）、イミド基（例えば、サクシンイミド、ヒダントイニル）、ウレイド基（例えばフェニルウレイド、ジメチルウレイド）、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基（例えば、メタシスルホニル、フェニルスルホニル）、脂肪族もしくは芳香族チオ基（例えばエチルチオ、フェニルチオ）、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン原子などから選ばれた基で置換してもよい。

次に、一般式〔I〕において、 $R_2$ は該ビリジン環に置換可能な基を表わすが、その好ましい具体例としては脂肪族基（例えばメチル、エチル、ブチル、ドデシルなど）、芳香族基（例えばフェニル、ナフチル）、複素環基（例えば3-ビリジル、2-フリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（例えば2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ）、アルケニルオキシ基（例えば2-プロペニルオキシ）、

アミノ基（例えばブチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル）、エステル基（例えばブトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、ブトキシスルホニル、トルエンスルホニルオキシ）、アミド基（例えばアセチルアミノ、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、メタンスルホンアミド、ブチルスルファモイル）、スルファミド基（例えばジプロビルスルファモイルアミノ）、イミド基（例えば、サクシンイミド、ヒダントイニル基）、ウレイド基、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基、脂肪族もしくは芳香族チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

以上列挙した基の具体例はR<sub>1</sub>において例示した具体例と同じである。又、ピリジン環内の窒素原子上にR<sub>2</sub>が存在することもでき、この場合には、R<sub>2</sub>の例として脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、スルホニル基、脂肪族あるいは芳香族オ

キシ基又はアミノ基等が挙げられる。このときピリジン環内の窒素原子のオルト位又はパラ位が水酸基である場合には、この水酸基が互変異性として環状のケトンとして表現されるものも、本発明に包含される。



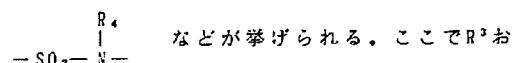
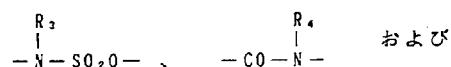
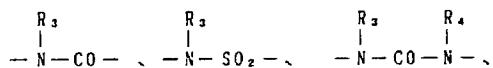
さらに、一般式(I)においてXがカップリング離脱基（以下、離脱基と呼ぶ）を表わすとき、その例としては、酸素、窒素、イオウもしくは炭素原子を介してカップリング活性炭素と、脂肪族基、芳香族基、複素環基とを結合する基、脂肪族・芳香族もしくは複素環スルホニル基、脂肪族・芳香族もしくは複素環カルボニル基とを結合するような基、ハロゲン原子、芳香族アゾ基などであり、これらの離脱基に含まれる脂肪族、芳香族も

しくは複素環基は、R<sub>1</sub>で許容される置換基で置換されていてもよく、これらの置換基が2つ以上のときは同一でも異っていてもよく、これらの置換基がさらにR<sub>1</sub>に許容される置換基を有していてもよい。

カップリング離脱基の具体例を挙げると、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素）、アルコキシ基（例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）、アシルアミノ基（例えばジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチリルアミノ）、脂肪族もしくは芳香族スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホニルア

ミノ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えばエトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えばフェノキシカルボニルオキシ）、脂肪族・芳香族もしくは複素環チオ基（例えばエチルチオ、フェニルチオ、テトラゾリルチオ）、カルバモイルアミノ基（例えばN-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ）、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基（例えばイミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1,2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル）、イミド基（例えばスクシンイミド、ヒダントイニル）、芳香族アゾ基（例えばフェニルアゾ）などがあり、これらの基はさらにR<sub>1</sub>の置換基として許容された基で置換されていてもよい。また、炭素原子を介して結合した離脱基として、アルデヒド類又はケトン類で四当量カプラーを縮合して得られるビス型カプラーがある。本発明の離脱基は、現像抑制剤、現像促進剤など写真的有用基を含んでいてもよい。

一般式〔I〕においてYは少なくともアミド結合またはエステル結合を含む二価の連結基であって、具体的には



よりR<sub>4</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表わす。

尚、一般式〔I〕においてピリジン環内の窒素原子上に置換基がない事が好ましい。一般式〔I〕において好ましいYは

$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -N-CO- \end{array}$  および  $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -CON- \end{array}$  であり、更に好

ましくは  $-NHCO-$  である（窒素原子でピリジン環に結合する）。

一般式〔I〕において好ましいXは水素原子、ハロゲン原子、脂肪族もしくは芳香族のオキシ基、脂肪族もしくは芳香族チオ基、脂肪族もしくは芳香族オキシカルボニルオキシ基、脂肪族もしくは芳香族アシルオキシ基、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基である。

一般式〔I〕において、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>同士で環を形成するとき、好ましい環員数は5ないし7員環で、5および6員環が更に好ましく、該環は炭素環の外N又はO原子を含む環であってもよく又芳香族性を有しても有さなくてもよい。

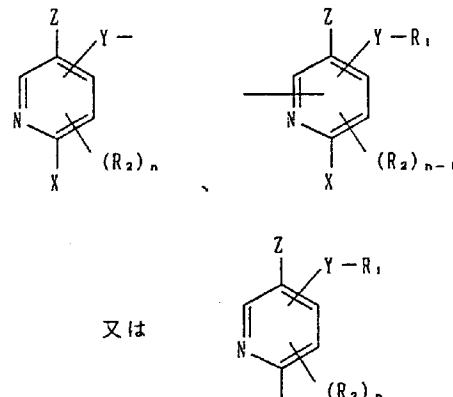
Zは、酸解離定数PKaが5ないし12の解離基を示し、水酸基、脂肪族、芳香族又は複素環基で置換されてもよいスルホンアミド基、少なくとも1、好ましくは2つの電子吸収性基（例えば、アシル基、シアノ基）を有する活性メチル基を示す。

Zは好ましくは水酸基又は芳香族スルホンアミド基であり、特に好ましくは水酸基である。

-Y-R<sub>1</sub>はピリジン環のNから数えて、2一位又は5一位にあることが好ましい。-Y-R<sub>1</sub>が2一位に存在する本発明のカブラーは、該カブラーから誘導されるアゾメチレン色素の吸収がシャープであり、高い分子吸光係数を有することから特に好ましい。

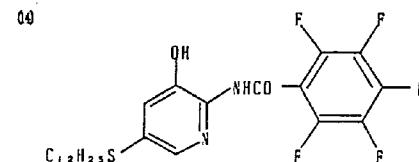
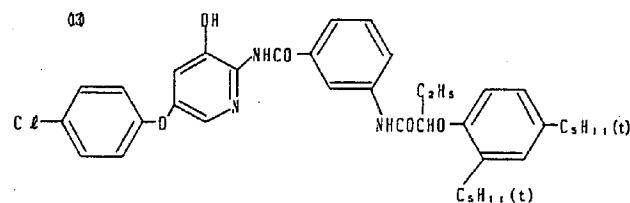
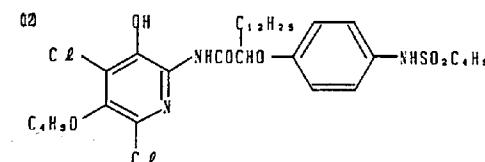
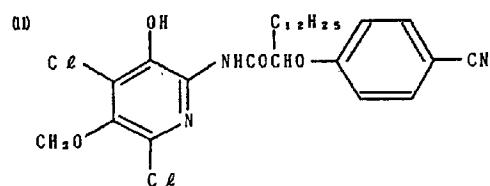
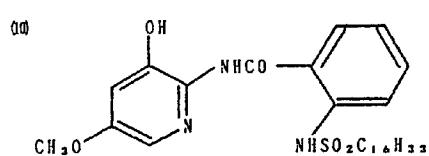
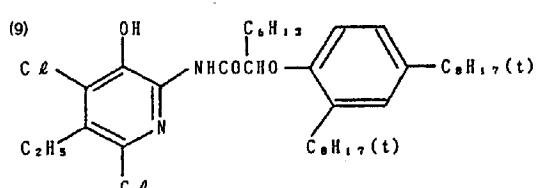
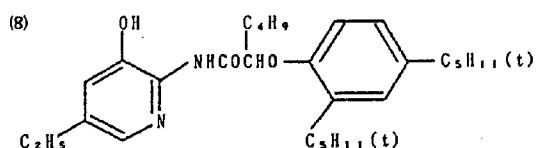
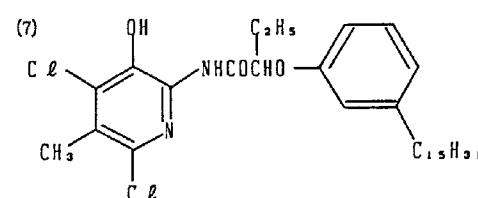
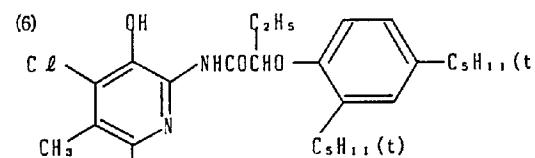
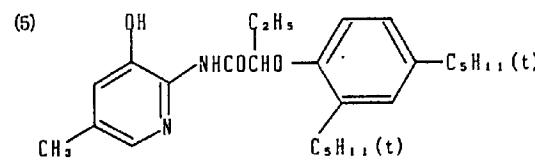
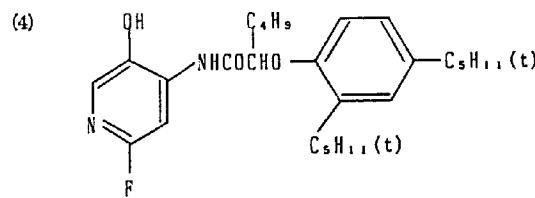
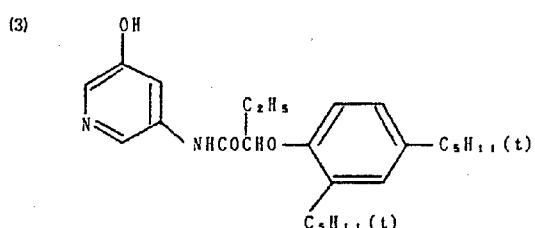
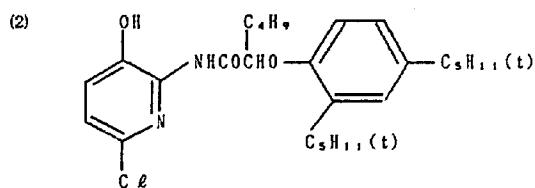
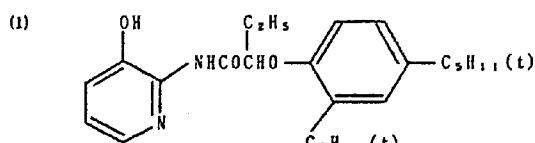
一般式〔I〕で示されるカブラーは、カラー写真感光材料中に安定に導入する目的で、炭素数8以上のいわゆるバラスト基をR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X、Zの少なくとも1つに有する事で好ましい。

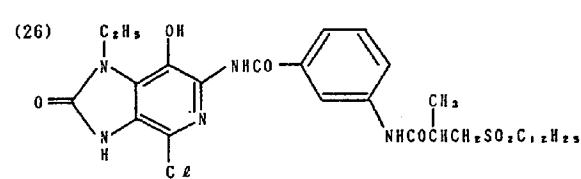
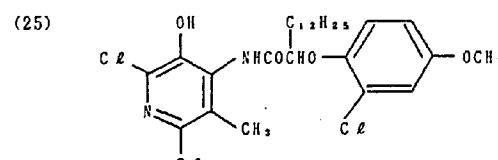
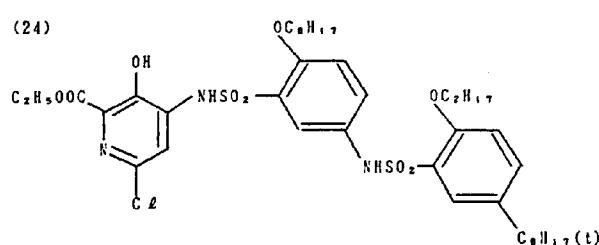
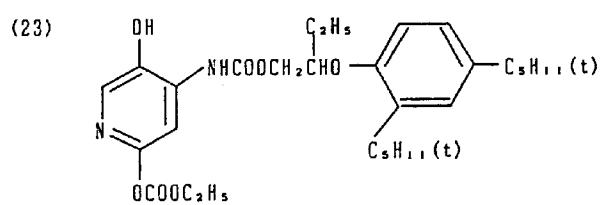
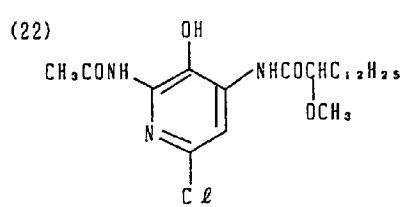
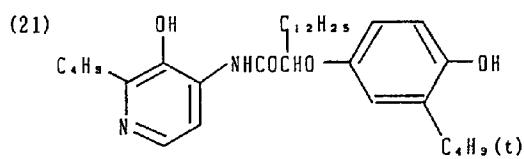
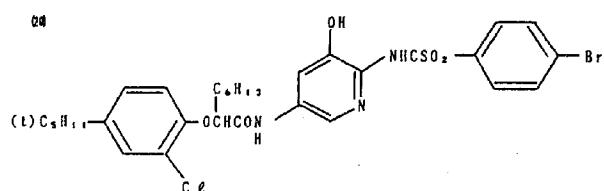
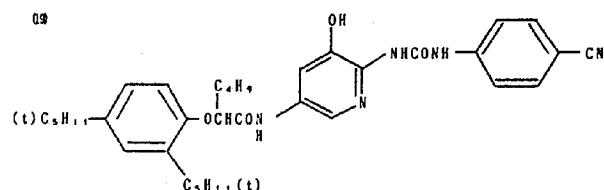
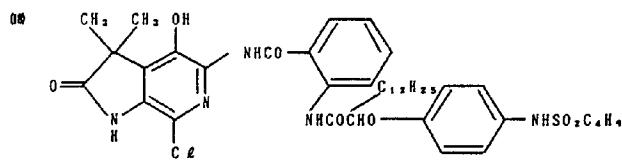
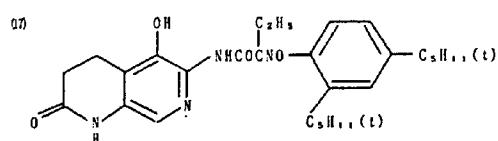
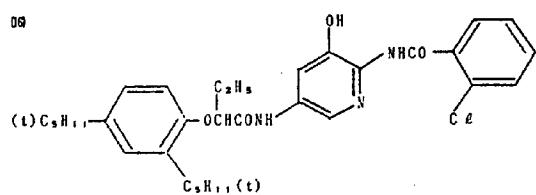
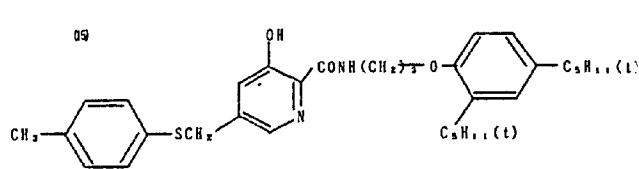
一般式〔I〕で表わされる本発明のカブラーは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXの少なくとも1つが、一般式〔I〕のうちR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>又はXが脱離したピリジル基を1又は2以上置換基として含むこともできる。即ち、本発明のカブラーは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXの少なくとも1つが、

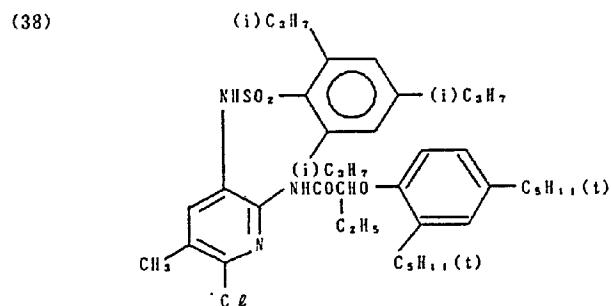
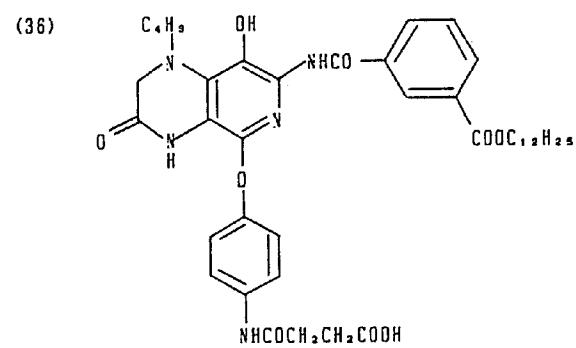
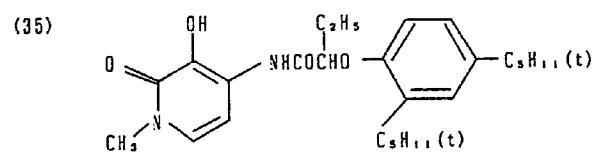
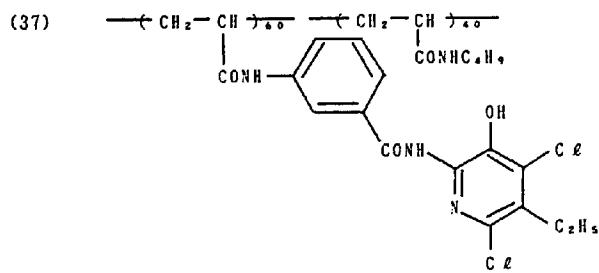
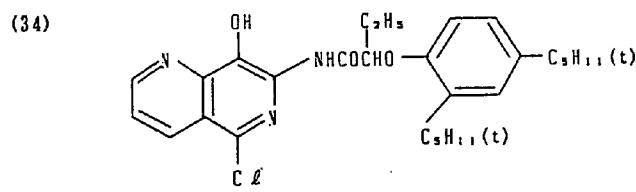
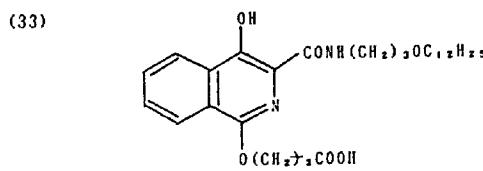
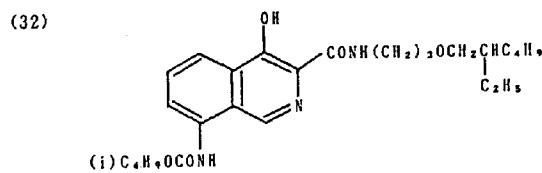
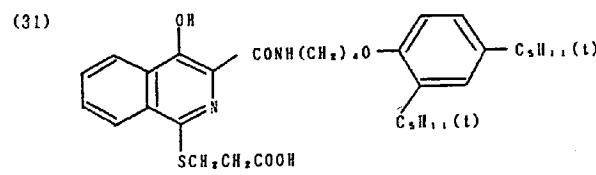
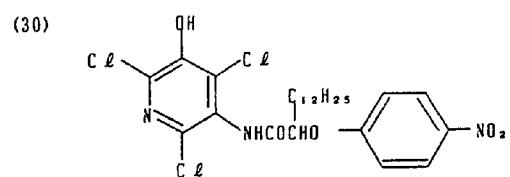
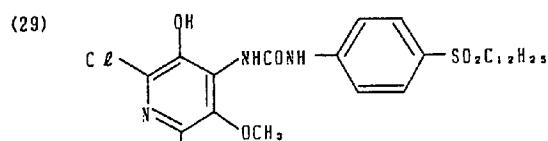
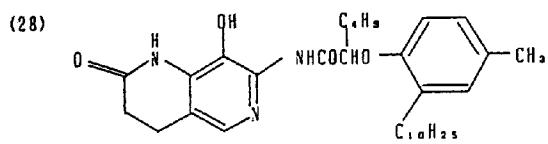
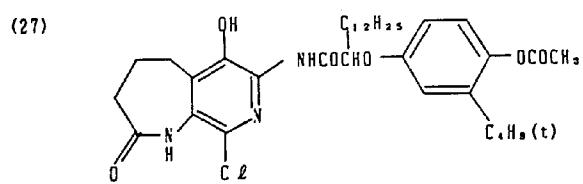


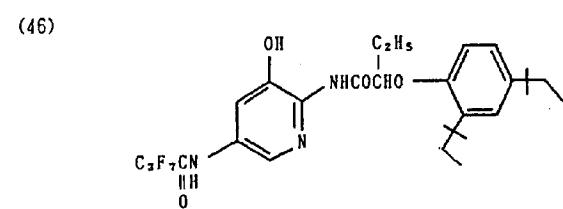
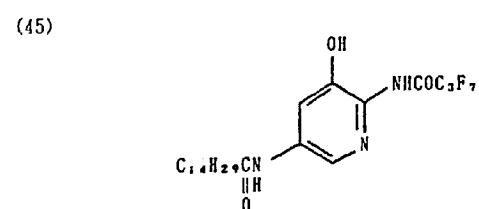
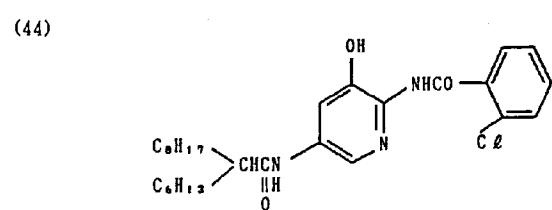
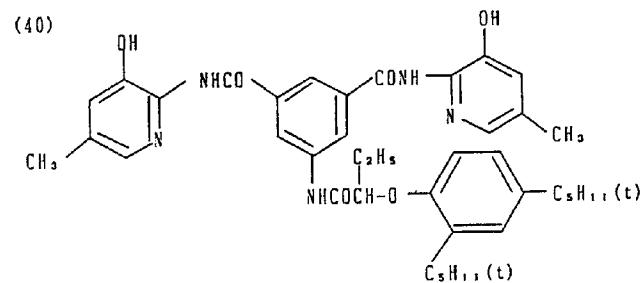
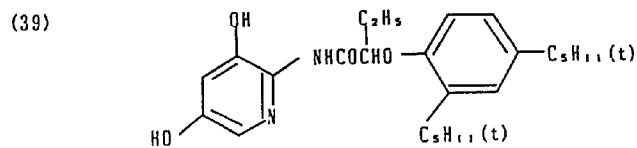
で表わされるピリジル基を含むオリゴマー及びポリマーを包含する。ここで本発明のカブラーのうち、一般式〔I〕のうちR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>又はXが脱離したピリジル基を1つ含むものをダイマー、2つ含むものをトリマーと呼ぶこととする。又、ポリマーとしては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>又はXに上記3種のピリジル基の少なくとも1つを含むビニル系ポリマーを例示することができ、ポリマーの数平均重合度は、例えば約10~1,000であることができる。

以下に本発明のシアンカブラーの具体的な例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

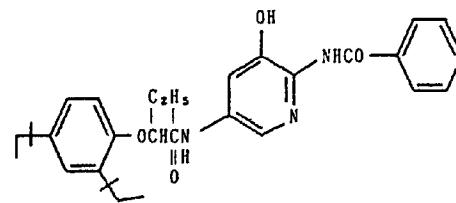




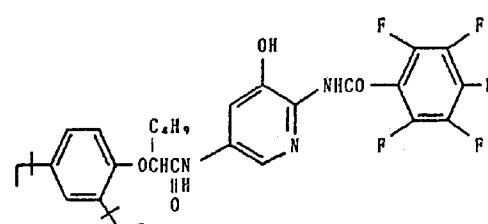




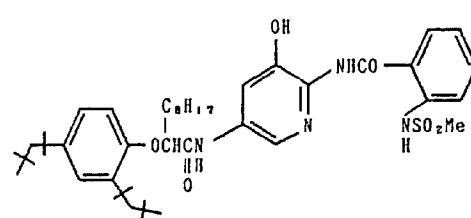
(41)



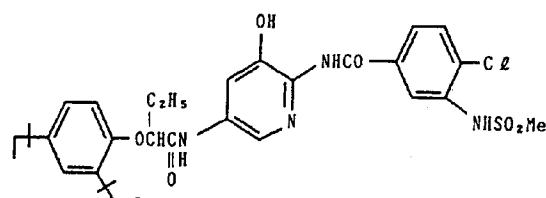
(42)



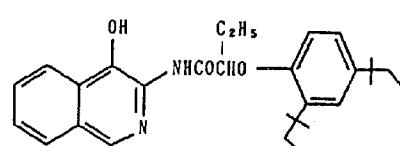
(43)



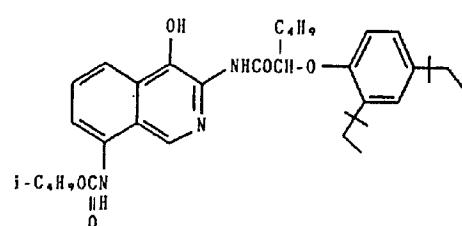
(47)



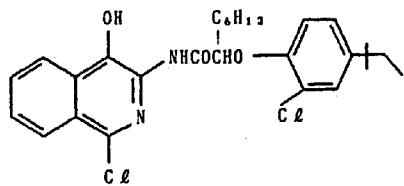
(48)



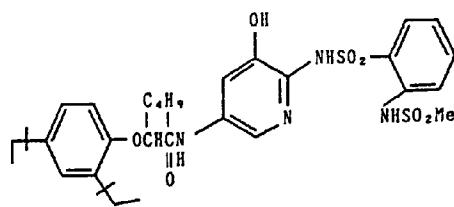
(49)



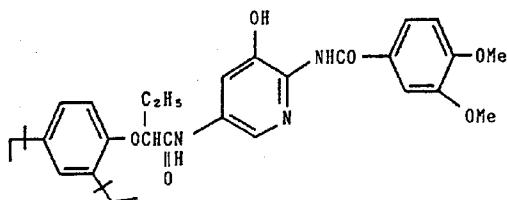
(50)



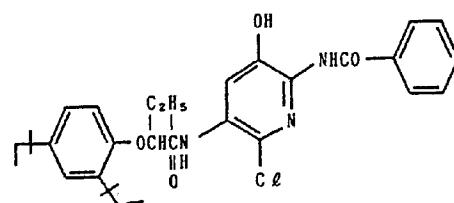
(53)



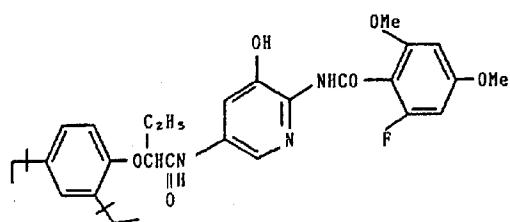
(51)



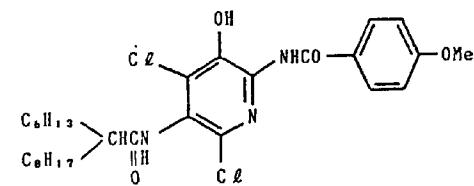
(54)



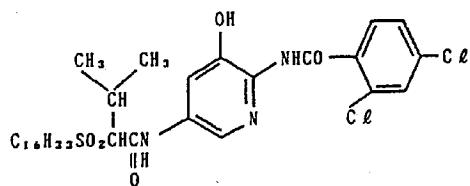
(52)



(55)

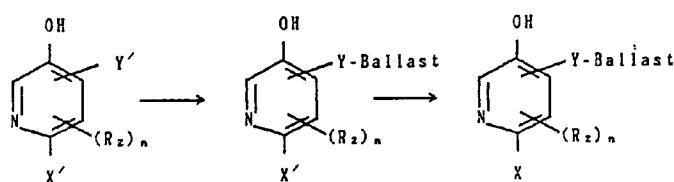


(56)



以下に本発明の合成法について説明する。

本発明のカプラーは、例えば以下のスキームに示す経路によって合成できる。



$Y'$  はアミノ基またはカルボキシル基を表わし、  
 $R_z$ 、 $n$  は前述と同義であり、 $X'$  は水素原子またはハロゲン原子を表わす。 $Y'$  がアミノ基の場合には、酸クロリドと反応させ、また $Y'$  がカルボキシル基の場合には、アミン類と公知の脱水縮合法により結合を作り、耐脱性基(Ballast)を導入する。また必要に応じて離脱基( $X$ )を耐脱性基の導入の前に又は好ましくは後で導入しても良い。

なお、出発原料の 3-ヒドロキシピリジン誘導体はバイルスタイル ハンドブック デル オル。

ガニッشن・ケミー (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie) 又はそれに引用された文献に記載の方法で合成できる。

本発明のカプラーの具体的な合成法について次に述べる。

#### 合成例 1 (例示カプラー(1))

2-アミノ-3-ヒドロキシビリジン 1.0 g をアセトニトリル 100 ml とジメチルアセトアミド 20 ml に溶かし、加熱還流しながら 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ラク酸クロリドの代りに、等モルの 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ヘキサン酸クロリドを用い同様の方法によって 2-(2'- (2", 4"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ヘキサン酸アミド)-3-ヒドロキシビリジンを得た。

#### ビリジンの合成

3-アミノ-5-メトキシビリジン、1.0 g をジメチルアセトアミド 30 ml、トリエチルアミン 13.5 ml に溶解し、水溶中で攪拌しながら 2-(2, 5-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸クロリド 27.3 g を滴下した。20分間反応させた後、反応液を水にあけ、酢酸エチルで抽出を行なった。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトで精製したところ、1.5 g の 3-[2'- (2", 5"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸アミド]-5-メトキシビリジンを油状物として得た。

#### 例示カプラー(3)の合成

上記で得た 3-[2'- (2", 5"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸アミド]-5-メトキシビリジン、9 g とエチルメルカプタン 3 g を DMF に溶かし、氷溶で冷やしながら、60% 水素化ナトリウム 2.1 g を徐々に添加した。添加後、80℃で、2時間攪拌し、反応液を水に注ぎ、酢酸で酸性にした後、酢酸エチルで抽出を

#### 合成例 2 (例示カプラー(2))

例示カプラー(1)で用いた 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ラク酸クロリドの代りに、等モルの 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ヘキサン酸クロリドを用い同様の方法によって 2-(2'- (2", 4"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ヘキサン酸アミド)-3-ヒドロキシビリジンを得た。

ここで得た 2-(2'- (2", 4"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ヘキサン酸アミド)-3-ヒドロキシビリジン 2.5 g を塩化メチレン 200 ml に溶解し、塩化スルフリル 8.4 g を室温下、攪拌しながら滴下した。滴下 20 分後、反応液を水にあけ、塩化メチレンで抽出し、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、1.8 g のカプラー(2)を油状物として得た。

#### 合成例 3 (例示カプラー(3))

3-[2'- (2", 5"-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸アミド]-5-メトキシ

行なった。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで精製したところ、4.2 g の標記化合物 (カプラー(3)) を得た (白色粉体)。

#### 合成例 4 (例示カプラー(5))

6-アミノ-3-ピコリン 2.5.5 g をアセトニトリル 100 ml に溶かし、ビバリン酸クロライド 30.5 g を、室温下に滴下、滴下終了後 30 分加熱還流したのち冷却した。100 ml の水にあけ、pH 8 に炭酸ナトリウムで調整したのちクロロホルムで抽出した。溶媒を減圧留去して、4.4.7 g の結晶状の 6-ビバロイルアミノ-3-ピコリンを得た。このものをクロロホルム 500 ml に懸濁させ、m-クロル過安息香酸 4.4 g を少量づつ加えた。添加後 2 時間攪拌後一晩放置した。減圧で濃縮したのち、酢酸エチルに溶かし、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。減圧で溶媒を留去して固体状の 6-ビバロイルアミノ-3-ピコリンオキサイド 4.4.5 g を得た。このものをクロロホルム 200 ml に溶かし、無水酢酸 54 ml を

加えた。氷冷下臭素 4.3 g をクロロホルム 100 ml に希釈して滴下した。滴下終了後室温で 30 分後に酢酸ナトリウム 2.3 g を加え 3 時間加熱還流した。少量の水を加え、炭酸ナトリウムで中和したのちクロロホルム層を分けてとり減圧下で濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトで分取（溶媒 5% メタノール、クロロホルム）して 2.8 g の 5-ブロモ-6-ビバロイルアミノ-3-ピコリンオキサイドを得た。このものを 8.0 ml のメタノールに溶かし 0.15 モルのナトリウムメトキサイドを加え、40 時間加熱還流した。冷却後、塩酸で中和し、濃縮後、クロロホルムに溶かし、不溶物を除去した。溶媒を減圧で留去し、5-メトキシ-6-ビバロイルアミノ-3-ピコリンオキサイド 2.6 g を得た。このものをメタノール 200 ml と 6 N 塩酸 5.0 ml に加え 52 時間加熱還流した。塩酸を中和した後クロロホルムで抽出した。減圧で溶媒を留去したのち、アセトニトリル 200 ml を加え加熱還流下に 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ラク酸ク

ロライド 3.3.8 g を滴下した。冷却して析出した結晶を濾集して、3.5.4 g の 5-メトキシ-6-(2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブチロイルアミノ)-3-ピコリンオキサイドを得た。このものをクロロホルム 500 ml に溶かし、室温で三塩化リン 55 g を加え、1 時間加熱還流した。冷却後、氷 500 g の氷中にあけアンモニア水で pH を 10 とし、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧下に留去して油状の 5-メトキシ-6-(2-(2', 4'-tert-アミルフェノキシ) ブチロイルアミノ)-3-ピコリン 3.1.8 g を得た。このものをクロロホルム 200 ml に溶かし、氷冷下三臭化ホウ素 2.2.5 g を滴下し、徐々に室温にまで温度を上げ室温で 2 時間攪拌をつづけた。反応混合物を氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後クロロホルムで抽出した。減圧で溶媒を留去した残渣をシリカゲルカラムクロマトで分取（溶媒、クロロホルム）した。酢酸エチル-アセトニトリルより再結晶して 2.2.6 g のカプラー(5)を得た。融点 91 ~ 95 °C

元素分析値：C 73.13%、H 8.79%、N 6.62%

計算 値：C 73.20%、H 8.98%、N 6.57%

#### 合成例 5 (例示カプラー(6))

例示カプラー(5) の合成（合成例 4）で用いた 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ラク酸クロリドの代りに、それと同モルの 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ヘキサン酸クロリドを用い、他は同様の方法で、19.6 g の 5-ヒドロキシ-6-(2-(2', 4'-tert-アミルフェノキシ) ヘキサノイルアミノ)-3-ピコリンを得た。このものを 8.0 ml の塩化メチレンに溶解し、室温下、1.2.4 g の塩化スルフリルを滴下し、1 時間攪拌した。攪拌後、反応液を水にあけ、塩化メチレンで抽出し、濃縮した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトにて精製したところ、1.4.1 g のカプラー(6)を得た。

#### 合成例 6 (例示カプラー(7))

例示カプラー(6) の合成（合成例 5）で用いた 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)

ヘキサン酸クロリドの代りに、それと同モルの 2-(3-n-ペントデシルフェノキシ) ラク酸クロリドを用い他はカプラー(6) の合成と同様の方法にて、カプラー(7)を得た。

#### 合成例 7 (例示カプラー(8))

例示カプラー(5) の合成（合成例 4）で用いた 6-アミノ-3-ピコリンの代りにそれと同モルの 6-アミノ-3-エチルピリジンを用い、また 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ラク酸クロリドの代りにそれと同モルの、2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ヘキサン酸クロリドを用いて、他はカプラー(5) の合成と同様の方法にて、カプラー(8)を得た。

#### 合成例 8 (例示カプラー(9))

例示カプラー(8) の合成（合成例 7）で用いた 2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) ヘキサン酸クロリドを、それと同モルの、2-(2', 4'-ジ-tert-オクチルフェノキシ) オクタン酸クロリドに代えて他はカプラー(8) と同様の方法にて、5-エチル-3-ヒドロキシ-

2-(2-(2', 4'-ジ-tert-オクチルフェノキシ)オクタノイルアミノ)ビリジンを得た。このものを塩化メチレン中で塩化スルフリルにより、クロル化することによりカブラー(9)を得た。

#### 合成例 9 (例示カブラー(16))

合成例3で得た例示カブラー(3) 12.0 g を酢酸40 mlと無水酢酸15 mlに溶かし、水冷下に濃硝酸2.3 mlを滴下した。室温で更に6時間攪拌した。氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧で留去した残渣を、エタノール100 mlに溶かした中へ水50 mlを加え、加熱還流下にナトリウムハイドロサルファイト10 gを少量づつ加えた。反応混合物の黄色味がほとんどなくなるまで還流してから冷却した。反応混合物に水を加えてから析出した結晶を濾集した。この結晶をジメチルアセトアミド30 mlとアセトニトリル100 mlに溶かし、60°Cでo-クロロベンゾイルクロライド5.3 gを滴下した。6時間還流したのちに冷却した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し

た。析出した結晶を濾集し、アセトニトリルより再結晶してカブラー(16) 9.8 gを得た。融点125~128°C

元素分析値: C 67.71%、H 7.03%、N 7.60%

計算 値: C 67.89%、H 7.12%、N 7.42%

#### 合成例 10 (例示カブラー(17))

5-ヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 7-ナフチリジン-2-オン16.4 g を酢酸50 mlと無水酢酸20 mlに分散し、水冷下、濃硝酸7.9 mlを滴下し、室温にて3時間攪拌した。反応混合物を氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧で留去して得られた残渣をエタノール300 mlに溶かし、これにハイドロサルファイトナトリウム40 g の水溶液150 mlを徐々に加え、30分加熱還流した。室温にもどし、水450 mlに加え、析出した結晶を濾取した。この結晶をジメチルアセトアミド50 mlとアセトニトリル150 mlに溶解し、加熱還流下、2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ) 酢酸クロリド

31.1 g を滴下した。滴下後、さらに3時間還流した。室温にもどし、酢酸エチル300 ml、水300 mlを加え、中和した後、分液し、酢酸エチル層を更に水洗し、芒硝にて乾燥した。減圧で溶媒を留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/酢酸エチル=5/1)にて精製した後、ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒より晶析して、目的とするカブラー(10) 26.4 gを得た。

#### 合成例 11 (例示カブラー(19))

合成例3で用いた2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸クロリドの代りに、それと同モルの2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)ヘキサン酸クロリドを用い、他はカブラー(3)の合成と同様の方法で、3-(2'-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ))ヘキサノイルアミノ)-5-ヒドロキシビリジンを得た。このもの12.0 g を酢酸40 mlと無水酢酸15 mlに溶かし、水冷下に濃硝酸2.2 mlを滴下した。室温で、6時間攪拌した

後、氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧留去した残渣をエタノール100 mlに溶かし水を50 ml加え、加熱還流下にハイドロサルファイトナトリウム10 gを少量づつ添加した。反応混合物の黄色味が殆んど無くなるまで還流してから冷却し、析出した結晶を濾集した。この結晶9.8 gを、トルエン80 mlに分散させ、p-シアノフェニルイソシアナート3.2 gを加え、80°Cで3時間攪拌した。反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出を行ない、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトにて精製したところ、8.3 g のカブラー(19)を得た。

#### 合成例 12 (例示カブラー(20))

合成例3で用いた2-(2', 4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタン酸クロリドの代りにそれと同モルの2-(2'-クロロ-4'-tert-アミルフェノキシ)ヘキサン酸クロリドを用い、他はカブラー(3)の合成と同様の方法で3-(2'-(2'-クロロ-4"-tert-アミル

フェノキシ)ヘキノイルアミノ) - 5 - ヒドロキシピリジンを得た。このもの 1.2 g を酢酸 4.0 mL と無水酢酸 1.5 mL に溶かし水冷下に濃硝酸 2.2 mL を滴下した。室温で、6 時間攪拌した後、氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧留去した残渣をエタノール 100 mL に溶かし水を 50 mL 加え、加熱還流下にハイドロサルファイトナトリウム 1.2 g を少量づつ添加した。反応混合物の黄色味が殆んど無くなるまで還流してから冷却し、析出した結晶を濾集した。この結晶 8 g を、アセトニトリル 30 mL に溶解し、ピリジン 1.7 mL を加え、加熱還流下、4.6 g の p-ブロモベンゼンスルホニルクロリドをアセトニトリル 10 mL に溶解して滴下した。滴下後、3 時間還流した後、冷却し、反応混合物を水にあけ酢酸エチルで抽出した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、6.1 g のカブラー(26)を得た。

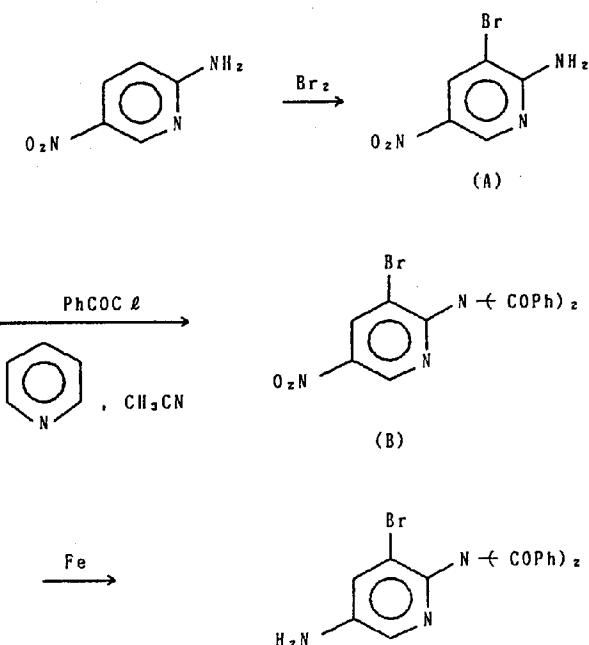
## 合成例 13 (例示カブラー(26))

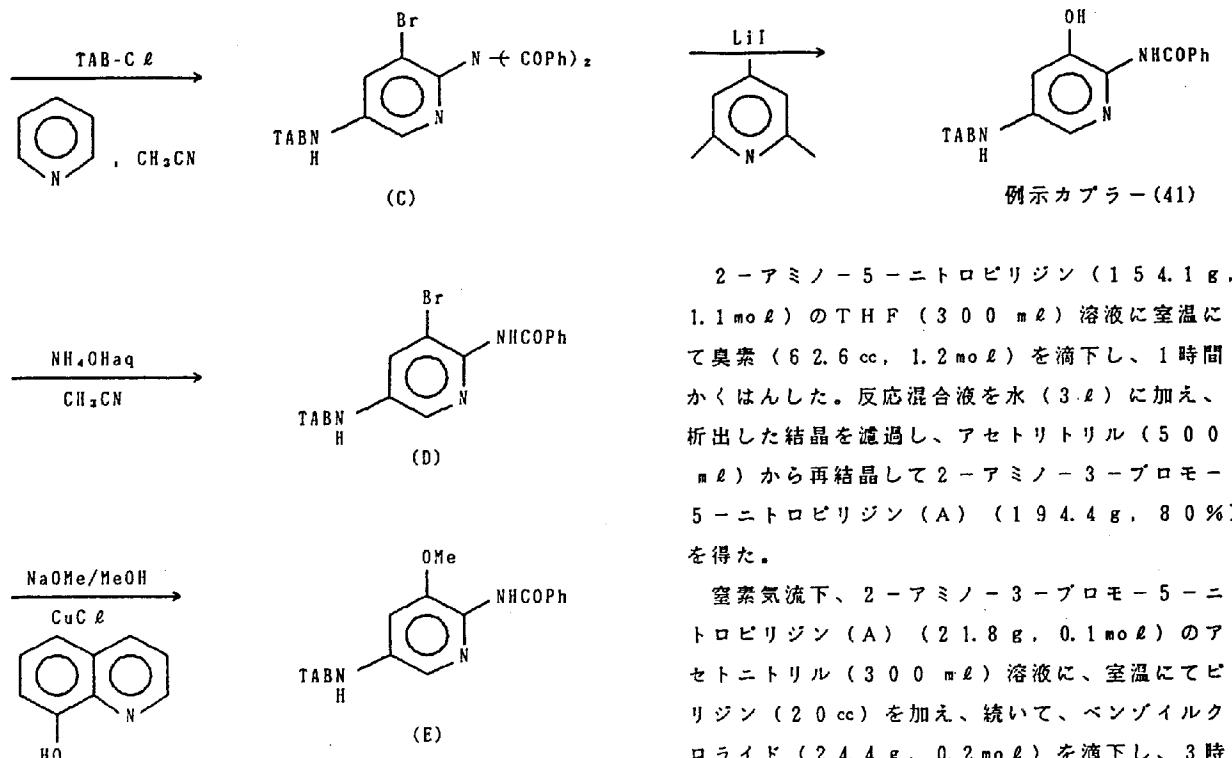
合成例 3 で用いた 2-(2',4'-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタン酸クロリドの代りにそれと同モルの、クロルギ酸フェニルを用い、他はカブラー(3)の合成(合成例3)と同様の方法で 3-ヒドロキシ-5-フェノキシカルボニルアミノピリジンを得た。このもの 2.0 g を酢酸 8.0 mL と無水酢酸 2.0 mL に溶かし、氷冷下に濃硝酸 5.5 mL を滴下した。室温で 4 時間攪拌した後、氷水にあけ、炭酸ナトリウムで中和した後、酢酸エチルで抽出した。溶媒を減圧留去した残渣をエタノール 100 mL に溶かし、水を 100 mL 加え、加熱還流下に、ハイドロサルファイトナトリウム 2.0 g を少量づつ添加した。反応混合物の黄色味がほとんど無くなるまで還流してから冷却し、水 100 mL を加え、析出した結晶を濾集した。この結晶 1.8 g をアセトニトリル 8.0 mL に溶解し、3-(1'-ドデシルスルホニル-2'-ブタノイルアミノ)ベンゾイルクロリド 3.3.6 g を加え、50°C で 1 時間攪拌した。反応終了後、水にあけ、酢酸ナト

リウム 9 g を加え、酢酸エチルで抽出した。溶媒を留去し、残渣を塩化メチレン 200 mL に溶解し、室温下、塩化スルフリル 1.1 g を滴下し、3 時間攪拌した。反応液を水にあけ、塩化メチレンで抽出し、溶媒を留去して得られた残渣を、カラムクロマトにて精製したところ、1.2.4 g の 2-クロロ-6-(1'-ドデシルスルホニル-2'-ブタノイルアミノ)-5-ヒドロキシ-3-フェノキシカルボニルアミノピリジンを得た。このものの 1.2 g をクロロホルム 50 mL に溶解し、室温下 1.1 mL の濃硝酸を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を水にあけ、クロロホルムで抽出し、溶媒を留去した。ここで得られた残渣をエタノール 200 mL に溶解し、ラネーニッケル 1 g と、アセトアルデヒド 1.1 g を加えて、オートクレーブにて、接触水素添加を行なった。触媒を濾別後、水にあけ、析出した結晶を濾集した。この粗結晶をアセトニトリルにて再結晶したところ 6 g のカブラー(26)を得た。

## 合成例 14 (例示カブラー(41))

例示カブラー(41)を以下のスキームに従って合成した。





2-アミノ-5-ニトロピリジン (154.1 g, 1.1 mol) のTHF (300 ml) 溶液に室温にて臭素 (62.6 cc, 1.2 mol) を滴下し、1時間かくはんした。反応混合液を水 (3 l) に加え、析出した結晶を濾過し、アセトニトリル (500 ml) から再結晶して2-アミノ-3-ブロモ-5-ニトロピリジン (A) (194.4 g, 80%)を得た。

窒素気流下、2-アミノ-3-ブロモ-5-ニトロピリジン (A) (21.8 g, 0.1 mol) のアセトニトリル (300 ml) 溶液に、室温にてピリジン (20 cc) を加え、続いて、ベンゾイルクロライド (24.4 g, 0.2 mol) を滴下し、3時

間かくはんした。

希塩酸 (0.1 N) を加え、酢酸エチルで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、メタノールから再結晶すると3-ブロモ-2-ジベンゾイルアミノ-5-ニトロピリジン (B) (28.7 g, 89%) が得られた。

還元鉄 (42.6 g, 0.76 mol)、水 (42.6 ml) 塩化アンモニウム (4.3 g, 81 mmol) のイソプロピルアルコール (300 ml) 溶液を10分間加熱還流した。この混合溶液に3-ブロモ-2-ジベンゾイルアミノ-5-ニトロピリジン (B) (42.6 g, 100 mmol) を加え30分間加熱還流した。反応溶液をセライト濾過し、濾液を減圧下留去した。ベンゼン共沸を2回行なった後残渣にアセトニトリル (300 ml) ピリジン (10 cc)、2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタノイルアミノ-2-ジベンゾイルアミノ-3-ブロモピリジン (C) (10 cc) を加え、酢酸エチルで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去しアセトニトリルから再結晶し、5-(2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタノイルアミノ)-2-ジベンゾイルアミノ-3-ブロモピリジン (D) (19.9 g, 化合物 (B) からの収率: 34%) が得られた。

去し、アセトニトリルから再結晶して5-(2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタノイルアミノ)-2-ジベンゾイルアミノ-3-ブロモピリジン (C)を得た。

得られた化合物 (C) のアセトニトリル (300 ml) 溶液に室温にて28%アンモニア水 (20 cc) を加え、15分間かくはんした。水を加え、酢酸エチルで2回抽出した。希塩酸 (0.1 N) および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去しアセトニトリルから再結晶し、5-(2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタノイルアミノ)-2-ジベンゾイルアミノ-3-ブロモピリジン (D) (19.9 g, 化合物 (B) からの収率: 34%) が得られた。

窒素気流下、化合物 (D) (19.9 g, 33.5 mmol) のメタノール溶液にナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液 (7.1 ml, 36.9 mmol)、無水塩化第1銅 (33.2 mg, 3.4 mmol) 8-ヒドロキシキノリン (48.6 mg, 3.4 mmol)

を加え、3時間加熱還流した。

希塩酸を加え、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

減圧下溶媒を留去し、アセトニトリルから再結晶して5-(2-(2',4'-ジエトキシ-1-アミルフェノキシ)ブタノイルアミノ)-2-ベンゾイルアミノ-3-メトキシピリジン(E)(10.4g, 57%)を得た。

窒素気流下、(E)(3.9g, 7.2mmol)の2,4,6-トリジン(30ml)溶液にヨウ化リチウム(4.0g, 29.6mmol)を作用させ3時間加熱還流した。冷却後、希塩酸(0.1N)を加え、酢酸エチルで2回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗い無水硫酸マグネシウム乾燥した。減圧下溶媒を留去しアセトニトリルから再結晶して例示カプラー(41)(2.9g, 76%)を得た。

尚、前記高沸点溶媒としては、融点が100℃以下(好ましくは80℃以下)、沸点が140℃以上(好ましくは160℃以上)でカプラーを溶かすことのできるものであれば使用でき、その例としてはリン酸エステル類(例えばトリクロレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート)、有機酸エステル類(例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ドデシルベンゾエート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート)、エーテル類、(エポキシを含む)、アミド類およびアミン類を挙げることができ、又これらは環状のものであってもよい。さらに、後述の水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶剤も用いることができる。

次に本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料について説明する。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、該感光材料の少なくとも1層が、前記一般式(I)で示されるシアノ色素形成カプラーを含有するも

本発明のカプラーは油溶性のものが多く、一般には高沸点溶媒(必要に応じて低沸点溶媒を併用する)に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。又、アルカリ水溶液可溶の場合には、現像主薬、その他の添加剤と共にアルカリ水溶液に溶解し、いわゆる外型現像として像形成に用いることもできる。

一方、現像主薬およびアルカリと共に(必要に応じて有機溶媒を添加する)用いて、酸化剤(例えば、過硫酸塩、硝酸銀、亜硝酸又はその塩)で酸化カップリングをするか、一般式(I)におけるXが水素原子のものはp-ニトロソアニリン類とアルカリ又は無水酢酸を用いて縮合によって色素を合成することができ、このものをシアノ色素として各種用途(例えば、フィルター、塗料、インキ、画像および情報記録又は印刷用の染料として)に用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤中に添加する場合、必要に応じてハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤あるいは公知の退色防止剤等を併用して発色性あるいは保存性の調整および改良を達成することが出来る。

のである。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、例えば、支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料であることができる。多層天然色カラー写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層および青感性乳剤層をそれぞれ少なくとも一つ有する。これらの層の配列順序は必要に応じて任意に選べる。好ましい層配列は支持体側から赤感性、緑感性および青感性の順、青感層、緑感層および赤感層の順または青感性、赤感性および緑感性の順である。また任意の感色性の乳剤層を、実質的に同一感色性であって感度の異なる2層以上の乳剤層(Sub emulsion layers)から構成して到達感度を向上してもよく、3層構成としてさらに粒状性を改良してもよい。また同じ感色性をもつ2以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。ある同じ感色性の乳剤層の間に異なった感色性の乳剤層が挿入される構成としてもよい。高感度層特に高感度青感層の下に微粒子ハロゲン化銀などの反射

層を設けて感度を向上してもよく、またイエロー・フィルター層を設けててもよい。

赤感性乳剤層にシアン形成カブラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カブラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カブラーをそれぞれ含むのが一般的であり、シアン形成カブラーの一部又は全部として一般式(1)で示されるシアンカブラーを用いる。ただし、場合により異なる組合せをとることもできる。例えば赤外感光性の層を組み合わせて擬似カラー写真や半導体レーザ露光用としてもよい。本発明のシアンカブラーは典型的には、赤感性乳剤層又はその隣接層に主カブラーとして添加する。その他青感性、緑感性又は赤外感光性の乳剤層に主カブラーとして用いることもでき、又主カブラーに併用することもできる。

本発明のシアンカブラーの標準的な使用量は感光性ハロゲン化銀の1モル当り、0.001ないし1モルの範囲であり、好ましくは0.003ないし0.3モルとすることが適当である。

又、シアンカブラーの添加される乳剤層とは別

の感色性を有する乳剤層に、本発明のシアンカブラーをマゼンタカブラー又はイエローカブラーと併用することもできる。又、本発明の効果を損なわない程度に同一層又は別の層に公知のシアンカブラーを併用してもよい。これらの併用しても良いシアンカブラー、マゼンタカブラー、イエローカブラーとしては、EP0231832 A2明細書の4頁及び5頁に示された一般式(1)～(V)で表わされる各カブラーを挙げることができ、具体的には、シアンカブラーとしては同明細書12～24頁のシアンカブラー、マゼンタカブラーとしては同明細書25～43頁のマゼタカブラー、イエローカブラーとしては同明細書44～64頁のイエローカブラーを用いることができる。

本発明のカラー感光材料は種々の分野に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラー・ネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー・反転フィルムに使用するのが好ましい。カラーペーパー、カラー・ポジフィルムおよびカラー・反転ペーパーなどにも使用することができる。本發

明はまた、リサーチ・ディスクロージャー17123(1978年7月)などに記載の三色カブラー混合を利用した白黒感光材料にも適用できる。

さらに本発明の感光材料を形成するハロゲン化銀乳剤等は、特に制限なく従来から公知の種々のものが使用できる。例えば特開昭61-198236号公報(米国特許第4,707,436号)に開示されたものを用いることができる。具体的には、上記公報5頁上右欄10行～下左欄7行に記載のハロゲン化銀、同公報5頁下左欄8行～7頁下右欄3行に記載のハロゲン化銀乳剤、同公報7頁下右欄4行～8頁下左欄2行に記載のカブラー類、及び同公報8頁下左欄3行～9頁上左欄11行に記載の色カブリ防止剤等の種々の添加剤を用いることができる。

特に、本発明のハロゲン化銀カラー感光材料が直接ポジカラーフィルム或いは直接ポジカラーペーパーとして用いられる場合には、ハロゲン化銀としては内部潜像型の直接ポジ臭化銀が好ましく、またカラー・反転ペーパーとして用いられる場合には、このハロゲン化銀としては沃臭化銀(沃化銀含有率としては好ましくは2-15モル%)が好ましい。

更に本発明のハロゲン化銀カラー感光材料がカラーペーパー(カラープリント用感材)として用いられる場合、ハロゲン化銀乳剤としては、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっていても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、

ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア（芯）とそれを取り囲むシェル（殻）（一層または複数層）とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造（粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造）の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。

これ等の塩臭化銀乳剤のハロゲン組成については任意の臭化銀／塩化銀比率のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲を取

り得るが、塩化銀比率が2%以上のものを好ましく用いることができる。

また、迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これ等高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は90モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀局在層を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および／または表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を越えるものがより好ましい。そして、これらの局在層は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。

一方、感光材料が圧力を受けたときの感度低下を極力抑える目的で、塩化銀含有率90モル%以

上の高塩化銀乳剤においても、粒子内のハロゲン組成の分布の小さい均一型構造の粒子を用いることも好ましく行われる。

また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が9.8モル%～9.9.9モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、0.1μm～2μmが好ましい。

また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズの標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な（regular）結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な（irregular）結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなっていても良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するものが良い。

また、これら以外にも平均アスペクト比（円換算直径／厚み）が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を越えるような乳剤も好ましく用いることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウムなどの塩、あるいは第Ⅳ族元素

である鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩が挙げることができる。特に上記第VII族元素は好ましく用いることができる。これ等の化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるがハロゲン化銀に対して $10^{-9} \sim 10^{-8}$ モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感および分光増感を施される。

化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

本発明において、一般式(I)のカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。例えば、水中油滴分散法が挙げられ、該分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。

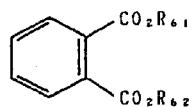
水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175°C以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-

エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシリ-*p*-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど）、脂肪酸カルボン酸エステル類（ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキン-5-*tert*-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30°C以上、好ましくは50°C以上約160°C以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、

メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

本発明の一般式(I)のカプラーを水中油滴分散法により分散する場合には、それに用いる高沸点有機溶媒は下記一般式(VI)または(VII)の少なくとも一種、またはそれらの併用と補助溶媒（例えば酢酸エチルなど）の併用が特に好ましい。高沸点有機溶媒とカプラーの比率は重量比で1.0以下、好ましくは0.6以下、さらに好ましくは0.4以下である。すなわち、補助溶媒のみで分散する方法も好ましい。

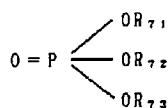
#### 一般式(VI)



式中、 $\text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{62}$ は同一でもまた異なってもよく、各々アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わし、 $\text{R}_{61}$ 及び $\text{R}_{62}$

で示される基の炭素数の合計は4～30個である。

一般式(VII)



式中、R<sub>71</sub>、R<sub>72</sub>、R<sub>73</sub>は同一でもまた異なっていてもよく、各々アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わし、R<sub>71</sub>、R<sub>72</sub>、R<sub>73</sub>で示される基の炭素数の合計は12～60個である。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No 17643の28頁、および同No 18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述の

RD. No 17643の28～29頁、および同No 18716の651左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカブラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

前記文献の記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838

号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることができる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8が適当である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8,543号、同58-14,834号、同60-220,345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシップ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64,339号、同57-144,547号、および同58-115,438号等記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補助もしくは過酸化水素補助を用いた処理を行ってよい。

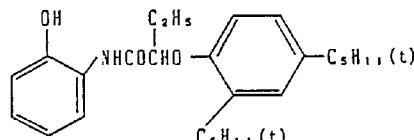
また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133,449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許第210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

1に示す。又カブラー(1)及び比較カブラー(C-1)のスペクトルを第1図に示す。

使用カブラー	吸収極大(㎚)	半値幅(㎚)	$\epsilon$
本発明のカブラー(1)	620.8	80.4	58600
〃 (2)	620.6	80.3	58400
〃 (5)	620.1	81.2	54600
比較カブラー(C-1)	622.4	114.7	29400
〃 (C-2)	621.0	116.2	20800

第1図および表1から分かる様に本発明のカブラーから得られる色素の吸収は非常にシャープであり、鮮やかな色相を有している上に、モル吸光係数( $\epsilon$ )も高いことがわかる。

#### 比較カブラー(C-1)



以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

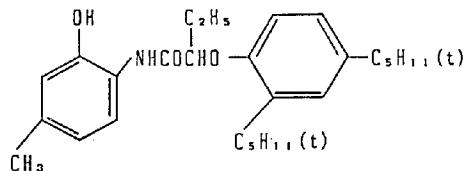
#### 実施例1

本発明のカブラー(1)2.0gを酢酸エチル20㎖とエタノール15㎖に溶かし、炭酸ナトリウム3gを水30㎖に溶かして加えた。攪拌しながら、4-(エチルメタノスルホンアミドエチルアミノ)-0-トルイジンモノヒドロテセスキ硫酸塩2.4gを加えたのち、過硫酸アンモニウム2.7gを水16㎖に溶かして滴下した。室温で30分攪拌したのち、水100㎖を加えて分液した。酢酸エチル層を3回水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下常温で溶媒を留去した。直ちに少量のクロロホルムに溶かし、シリカゲルカラムを通してシアン色の留分を取った。常温で減圧下溶媒を留去したところ、紺色の粉体状の色素を得た。

比較用に上記と同じ方法でカブラー(2)、(5)および下記比較カブラー(C-1)、(C-2)をそれぞれ用いて色素を合成した。

色素の溶液吸収スペクトルを測定した結果を表

#### 比較カブラー(C-2)



#### 実施例2

本発明のカブラー(1)1.0g、ジブチルフタレート1.0gおよび酢酸エチル20㎖を50℃に加热して得られる溶液を、1%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液8㎖を含むゼラチン溶液80gに乳化分散させた。

次にこの乳化分散物を赤感性の塩臭化銀乳剤(Br 50%)145g(Agで7g含有)に混合し塗布助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に塗布した。カブラー塗布量は400mg/m<sup>2</sup>に設定した。この層の上にゼラチン保護層(ゼラチン1g/m<sup>2</sup>)を塗布し、これを試料Aとする。

上記カブラー(I)の代わりに同モルのカブラー(2)、(3)、(5)、(16)、(17)および(26)を用い同じ操作によってフィルムを調製した。これらを順に試料B～Gとした。又、比較例として同様に比較カブラー-(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)および(C-5)を用いて試料H～Lを調製した。

各々の試料にセンシトメトリー用連続ウェッジを用いて露光したのち次の現像処理を行なった。

カラー現像処理工程 (33℃)

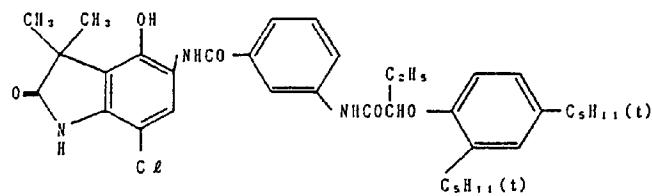
- |         |           |
|---------|-----------|
| 1 カラー現像 | ……… 3分30秒 |
| 2 漂白定着  | ……… 1分30秒 |
| 3 水洗    | ……… 2分30秒 |

各工程に用いた処理工程は下記のものである。

カラー現像液

ベンジルアルコール	15.0 ml
ジエチレングリコール	8.0 ml
エチレンジアミン4酢酸	5.0 g
亜硫酸ナトリウム	2.0 g
無水炭酸カリウム	3.0 g

(C-5)



漂白定着液

エチレンジアミン4酢酸	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸第2鉄	4.0 g
塩	
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
チオ硫酸ナトリウム(70%)	15.0 ml
水を加えて	1 l

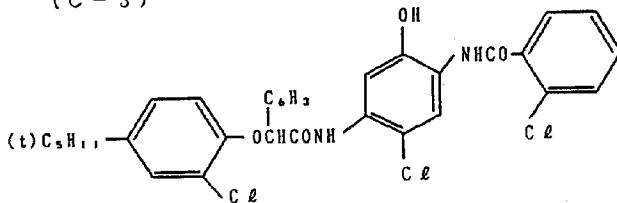
処理後の本発明のカブラーを塗布した試料はいずれも鮮やかなシアンないしブルーの色相を示した。

次に、処理後の試料の堅牢性について調べた。すなわち、暗所で100℃に10日間放置した場

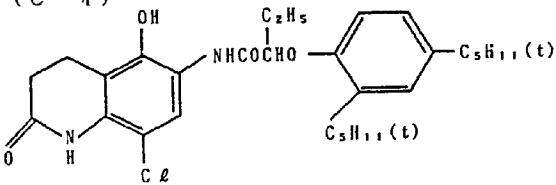
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0 g
臭化カリウム	0.6 g
4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタヌスルホンアミドエチル)-m-トルイジンセスキ	
キ硫酸モノハイドレート	5.0 g
水を加えて	1 l (pH 1.0.2)

比較カブラー

(C-3)



(C-4)



合と、キセノンフェードメータ(10万ルックス)で1週間光を当てた場合の色素濃度の残存率を表2に示す。

表2

試料No	カブラー	100℃10日	キセノン1週間	備考
A	1	0.32	0.50	本発明
B	2	0.33	0.52	"
C	3	0.80	0.68	"
D	5	0.48	0.56	"
E	16	0.89	0.72	"
F	17	0.91	0.89	"
G	26	0.88	0.90	"
H	C-1	0.38	0.48	比較例
I	C-2	0.40	0.78	"
J	C-3	0.85	0.69	"
K	C-4	0.88	0.86	"
L	C-5	0.82	0.88	"

表2から本発明のカブラーは、それぞれ相当する炭素環のカブラーと同等の堅牢性を有している

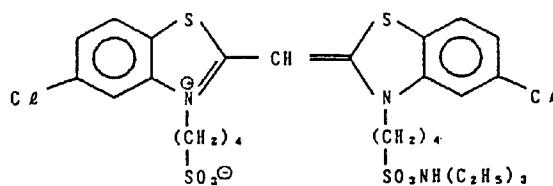
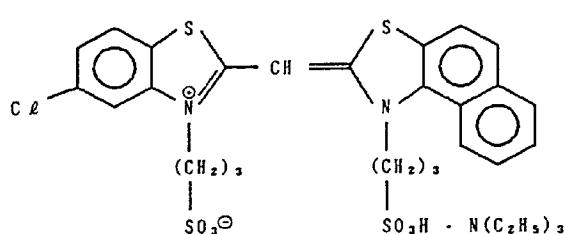
ことがわかる（A、BとH、DとI、EとJ、FとK、GとLの比較）。

## 実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に、以下に示す層構成の多層ハロゲン化銀感光材料101を作成した。

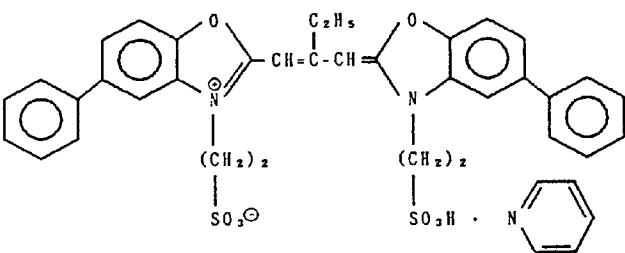
以下の各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

各層の分光増感色素として下記のものを用いた。  
青感性乳剤層



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 $2.0 \times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対して各々 $2.5 \times 10^{-4}$ モル)

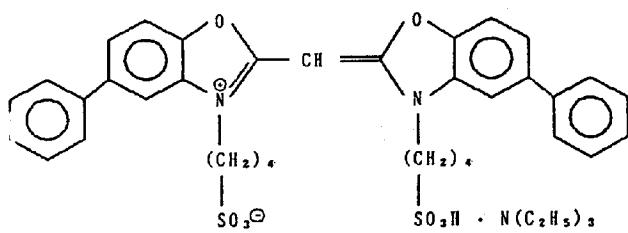
## 緑感性乳剤層



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対

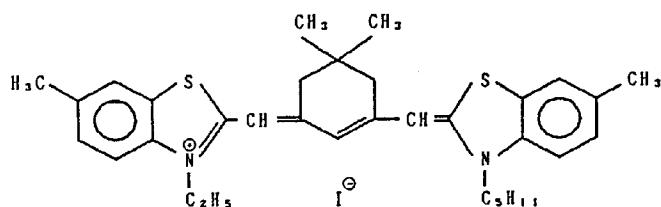
しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $5.6 \times 10^{-4}$ モル)

および



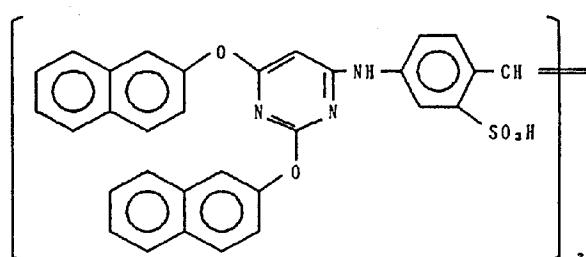
(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては $1.0 \times 10^{-5}$ モル)

## 赤感性乳剤層



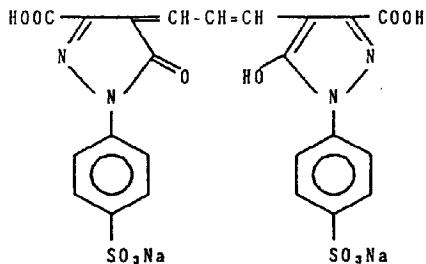
(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $0.9 \times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては $1.1 \times 10^{-4}$ モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり $2.6 \times 10^{-3}$ モル添加した。

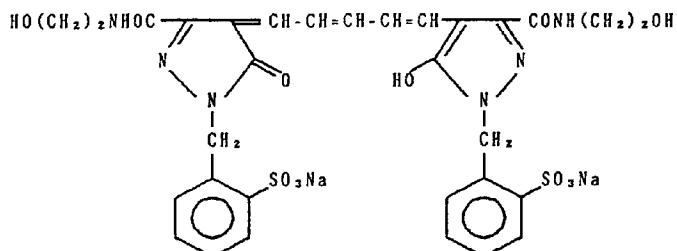


また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8.5 \times 10^{-5}$ モル、 $7.7 \times 10^{-4}$ モル、 $2.5 \times 10^{-4}$ モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



および



## (層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を

表す。

## 支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>) と青味染料 (群青) を含む)

## 第一層 (青感層)

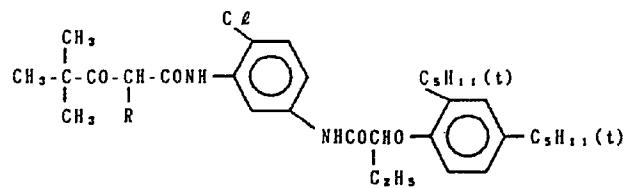
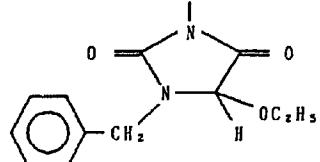
前記塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカラー (ExY)	0.82
色像安定剤 (Cpd-1)	0.19
溶媒 (Solv-3)	0.35
色像安定剤 (Cpd-7)	0.06
第二層 (混色防止層)	
ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-5)	0.08
溶媒 (Solv-1)	0.16
溶媒 (Solv-4)	0.08

## 第三層 (緑感層)

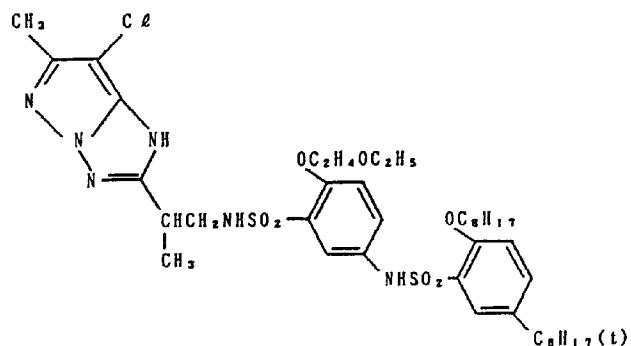
塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ 0.55 μm のものと、0.39 μm のものとの 1 : 3 混合物

(Ag モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は 0.10 と 0.08、各乳剤とも AgBr 0.8 モル % を粒子表面に局在含有させた)	0.12
ゼラチン	1.24
マゼンタカラー (ExM)	0.20
色像安定剤 (Cpd-3)	0.15
色像安定剤 (Cpd-4)	0.02
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
溶媒 (Solv-2)	0.40
第四層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.47
混色防止剤 (Cpd-5)	0.05
溶媒 (Solv-5)	0.24
第五層 (赤感層)	
塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ 0.58 μm のものと、0.45 μm のものとの 1 : 4 混合物 (Ag モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は 0.09 と 0.11、各乳剤とも AgBr 0.6 モル % を粒子表面に局在含有させた)	0.23

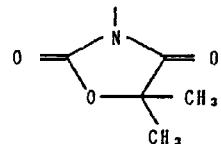
ゼラチン	1.34
シアシカカラー (C-1)	0.15
シアシカカラー (C-2)	0.18
色像安定剤 (Cpd-6)	0.17
色像安定剤 (Cpd-8)	0.04
色像安定剤 (Cpd-7)	0.40
溶媒 (Solv-6)	0.15
第六層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.16
混色防止剤 (Cpd-5)	0.02
溶媒 (Solv-5)	0.08
第七層 (保護層)	
ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17 %)	0.17
流動パラフィン	0.03
(ExY) イエローカラー	

 $R =$ 

と



と

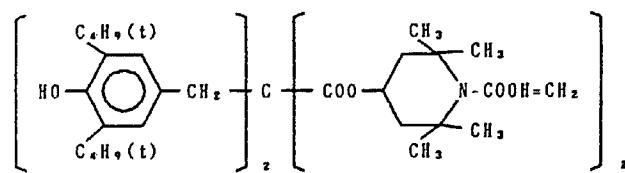
 $R =$ 

との 1 : 1 混合物 (モル比)

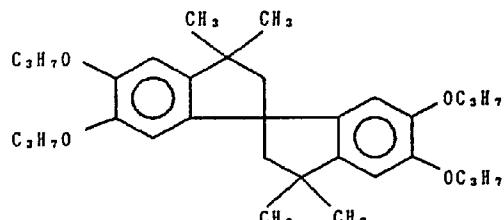
(ExM) マゼンタカブラー

の 1 : 1 混合物 (モル比)

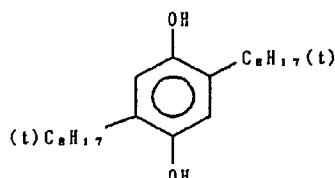
(Cpd-1) 色像安定剤



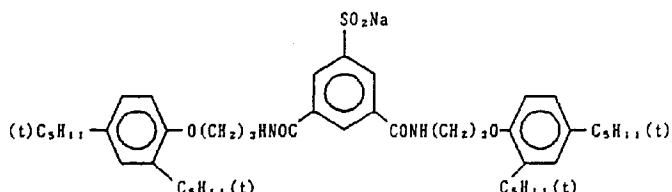
(Cpd-3) 色像安定剤



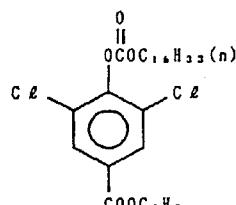
(Cpd-5) 混色防止剤



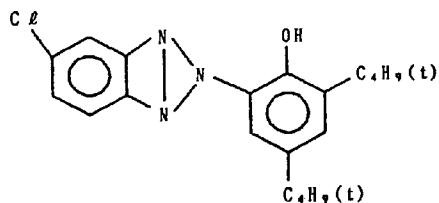
(Cpd-4) 色像安定剤



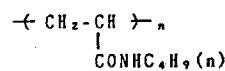
(Cpd-2) 色像安定剤



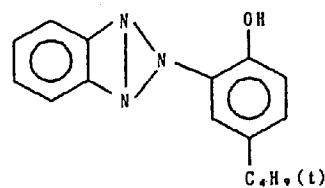
(Cpd-6) 色像安定剤



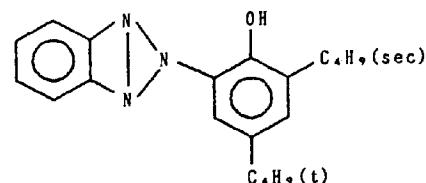
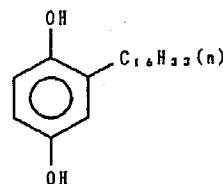
(Cpd-7) 色像安定剤



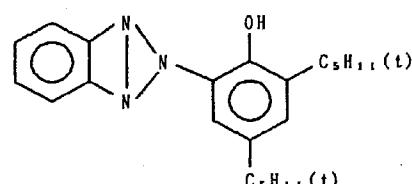
平均分子量 60,000



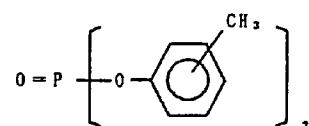
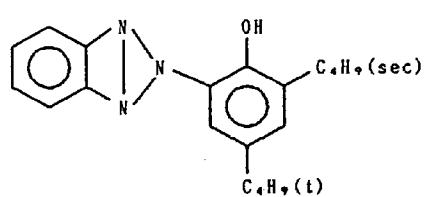
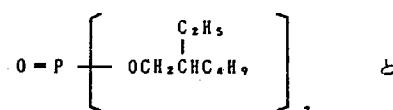
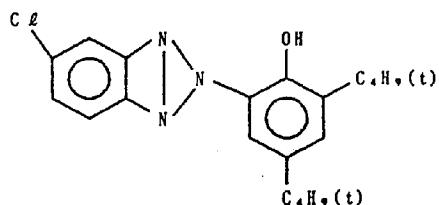
(Cpd-8) 色像安定剤



(UV-1) 紫外線吸収剤



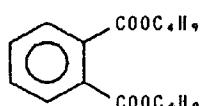
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)



の 2 : 1 混合物 (容量比)

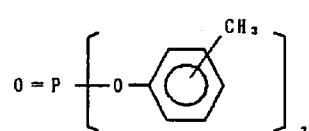
の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒

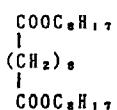


(Solv-2) 溶媒

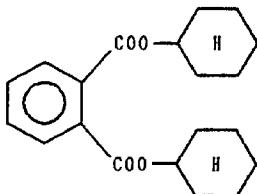
(Solv-4) 溶媒



## (Solv-5) 溶媒



## (Solv-6) 溶媒



## 試料 102～108

試料 101（比較）の第5層のカプラー（C-1）、（C-2）を(I)、(5)、(6)、(9)、(10)および(26)に当モル置換した以外は試料 101 と同様にして試料を作製した。これらをそれぞれ試料 102～108（本発明）とした。

上記感光材料を光学くさびを通して露光後、次

の工程で処理した。

処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラ-現像	35℃	45秒	161 ml	17 l
漂白定着	30～35℃	45秒	215 ml	17 l
リンス①	30～35℃	20秒	—	10 l
リンス②	30～35℃	20秒	—	10 l
リンス③	30～35℃	20秒	350 ml	10 l
乾燥	70～80℃	60秒		

\* 補充量は感光材料 1 mlあたり

（リンス③→①への 3 タンク向流方式とした。）

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800 ml	800 ml
エチレンジアミン-N,N,N,N-		
N,N-テトラメチレン		
ホスホン酸	1.5 g	2.0 g
トリエタノールアミン	8.0 g	12.0 g
塩化ナトリウム	1.4 g	—
炭酸カリウム	25 g	25 g
N-エチル-N-(β-メタン		

スルホンアミドエチル）-3		
-メチル-4-アミノ		
アニリン硫酸塩	5.0 g	7.0 g
N,N-ビス（カルボキシメチル）		
ヒドラジン	5.5 g	7.0 g
蛍光増白剤（WHITEX AB,		
住友化学製）	1.0 g	2.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25℃)	10.05	10.45
漂白定着液（タンク液と補充液は同じ）		
水	400 ml	
チオ硫酸アンモニウム（70%）	100 ml	
亜硫酸ナトリウム	17 g	
エチレンジアミン四酢酸鉄（Ⅲ）		
アンモニウム	55 g	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	5 g	
臭化アンモニウム	40 g	
水を加えて	1000 ml	
pH (25℃)	6.0	
リンス液（タンク液と補充液は同じ）		

イオン交換水（カルシウム、マグネシウムは各々 3 ppm 以下）

本発明のカプラーを用いた試料 102～108 はいずれも比較試料 101 に比べて色再現性に優れていた。

## 実施例 4

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体（厚さ 100 ミクロン）の表側に、次の第一層から第十四層を、裏側に第十五層から第十六層を重層塗布したカラー写真感光材料を作成した。第一層塗布側のポリエチレンには酸化チタン（4 g / ml）を白色顔料として、また微量 0.003 g / ml の群青を青み付け染料として含む（支持体の表面の色度は L\*、a\*、b\* 系で 88.0、-0.20、-0.75 であった。）。

## （感光層組成）

以下に成分と塗布量（g / ml、単位）を示す。なおハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。各層に用いた乳剤は乳剤 E M 1 の製法に準じて作られた。但し第十四層の乳剤は表面化学増感

しないリップマン乳剤を用いた。

第1層（アンチハレーション層）

黒色コロイド銀	..... 0.10
ゼラチン	..... 0.70

第2層（中間層）

ゼラチン	..... 0.70
------	------------

第3層（低感度赤感層）

赤色増感色素（ExS - 1, 2, 3）で分光 増感された臭化銀（平均粒子サイズ 0.25 μ、 サイズ分布〔変動係数〕8%、八面体）	..... 0.04
--	------------

赤色増感色素（ExS - 1, 2, 3）で分光 増感された塩臭化銀（塩化銀5モル%、平均粒 子サイズ 0.40 μ、サイズ分布 10%、八面体）	..... 0.08
ゼラチン	..... 1.00
シアンカブラー（ExC - 1, 2, 3を 1 : 1 : 0.2）	..... 0.30
退色防止剤（Cpd - 1, 2, 3, 4等量）	..... 0.18

..... 0.16
ポリマーラテックス（Cpd - 8）

第6層（低感度緑感層）

緑色増感色素（ExS - 4）で分光増感された 臭化銀（平均粒子サイズ 0.25 μ、サイズ分布 8%、八面体）	..... 0.04
--	------------

緑色増感色素（ExS - 4）で分光増感された 塩臭化銀（塩化銀5モル%、平均粒子サイズ 0.40 μ、サイズ分布 10%、八面体）	..... 0.06
--	------------

ゼラチン	..... 0.80
マゼンタカブラー（ExM - 1, 2, 3等量）	..... 0.11

退色防止剤（Cpd - 9, 26を等量）	..... 0.15
-----------------------	------------

ステイン防止剤（Cpd - 10, 11, 12, 13を 10 : 7 : 7 : 1比で）	..... 0.025
カブラー分散媒（Cpd - 6）	..... 0.05
カブラー溶媒（Solv - 4, 6等量）	..... 0.12

ステイン防止剤（Cpd - 5）	..... 0.003
カブラー分散媒（Cpd - 6）	..... 0.03
カブラー溶媒（Solv - 1, 2, 3等量）	..... 0.12

第4層（高感度赤感層）

赤色増感色素（ExS - 1, 2, 3）で分光增 感された臭化銀（平均粒子サイズ 0.60 μ、サ イズ分布 15%、八面体）	..... 0.14
ゼラチン	..... 1.00
シアンカブラー（ExC - 1, 2, 3を 1 : 1 : 0.2）	..... 0.30
退色防止剤（Cpd - 1, 2, 3, 4等量）	..... 0.18
カブラー分散媒（Cpd - 6）	..... 0.03
カブラー溶媒（Solv - 1, 2, 3等量）	..... 0.12

第5層（中間層）

ゼラチン	..... 1.00
混色防止剤（Cpd - 7）	..... 0.08
混色防止剤溶媒（Solv - 4, 5等量）	..... 0.15

..... 0.15
ポリマーラテックス（Cpd - 8）

第7層（高感度緑感層）

緑色増感色素（ExS - 4）で分光増感された 臭化銀（平均粒子サイズ 0.65 μ、サイズ分布 16%、八面体）	..... 0.10
ゼラチン	..... 0.80
マゼンタカブラー（ExM - 1, 2, 3等量）	..... 0.11
退色防止剤（Cpd - 9, 26等量）	..... 0.15

ステイン防止剤（Cpd - 10, 11, 12, 13を 10 : 7 : 7 : 1比で）	..... 0.025
カブラー分散媒（Cpd - 6）	..... 0.05
カブラー溶媒（Solv - 4, 6等量）	..... 0.15
..... 0.15	

第8層（中間層）

第5層と同じ

第9層（イエローフィルター層）

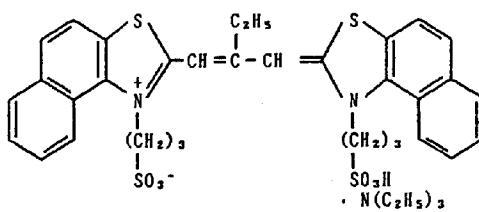
イエローコロイド銀（粒子サイズ 100 Å）	..... 0.12
------------------------	------------

ゼラチン	..... 0.70	..... 0.007
混色防止剤 (Cpd - 7)	..... 0.03	カブラー分散媒 (Cpd - 6) ..... 0.05
混色防止剤溶媒 (Solv - 4, 5等量)	..... 0.10	カブラー溶媒 (Solv - 2) ..... 0.10
ボリマーラテックス (Cpd-8)..... 0.07		
第10層(中間層)		第12層(高感度青感層)
第5層と同じ		青色増感色素 (ExS - 5, 6) で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ 0.85 μ、サイズ分布 18%、八面体) ..... 0.15
第11層(低感度青感層)		ゼラチン ..... 0.60
青色増感色素 (ExS - 5, 6) で分光増感された臭化銀(平均粒子サイズ 0.40 μ、サイズ分布 8%、八面体) ..... 0.07		イエローカブラー (ExY - 1, 2等量) ..... 0.30
青色増感色素 (ExS - 5, 6) で分光増感された塩臭化銀(塩化銀 8モル%、平均粒子サイズ 0.60 μ、サイズ分布 11%、八面体) ..... 0.14		退色防止剤 (Cpd - 14) ..... 0.10
ゼラチン ..... 0.80		ステイン防止剤 (Cpd - 5, 15を 1:5 比で) ..... 0.007
イエローカブラー (ExY - 1, 2等量) ..... 0.35		カブラー分散媒 (Cpd - 6) ..... 0.05
退色防止剤 (Cpd - 14) ..... 0.10		カブラー溶媒 (Solv - 2) ..... 0.10
ステイン防止剤 (Cpd - 5, 15を 1:5 比で)		第13層(紫外線吸収層)
		ゼラチン ..... 1.00
		紫外線吸収剤 (Cpd - 2, 4, 16等量) ..... 0.50
		混色防止剤 (Cpd - 7, 17等量)
		紫外線吸収剤 (Cpd - 2, 4, 16等量) ..... 0.50
分散媒 (Cpd - 6)	..... 0.02	染料 (Cpd - 18, 19, 20, 21, 27等量) ..... 0.06
紫外線吸収剤溶媒 (Solv - 2, 7等量)	..... 0.08	
		第16層(裏面保護層)
イラジエーション防止染料 (Cpd - 18, 19, 20, 21, 27を 10:10:13:15:20 比で)	..... 0.05	ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ 2.4 μ)と酸化けい水素(平均粒子サイズ 5 μ)等量 ..... 0.05
第14層(保護層)		ゼラチン ..... 2.00
微粒子塩臭化銀(塩化銀 9.7モル%、平均サイズ 0.1 μ)	..... 0.03	ゼラチン硬化剤 (H-1, H-2等量) ..... 0.14
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体(分子量 50,000)	..... 0.01	
ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子サイズ 2.4 μ(と酸化けい素(平均粒子サイズ 5 μ)等量	..... 0.05	乳剤EM-1の作り方
ゼラチン ..... 1.80		臭化カリウムと硝酸銀の水溶液をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら 75 ℃で 15 分を要して同時に添加し、平均粒径が 0.35 μ の八面体臭化銀粒子を得た。この際銀 1 モル当たり 0.3 g の 3,4-ジメチル-1,3-チアゾリン-2-チオノンを添加した。この乳剤に銀 1 モル当たり 6 mg のチオ硫酸ナトリウムと 7 mg の塩化金酸(4水塩)を順次加え 75 ℃で 80 分間加熱することにより化学
ゼラチン硬化剤 (H-1, H-2等量)	..... 0.18	
第15層(裏層)		
ゼラチン	..... 2.50	

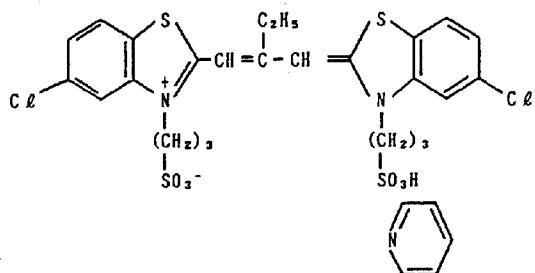
増感処理を行なった。こうして得た粒子をコアとして、第1回目と同様な沈殿環境で更に成長させ、最終的に平均粒径が $0.7\mu$ の八面体单分散コア／シェル臭化銀乳剤を得た。粒子サイズの変動係数は約10%であった。この乳剤に銀1モル当たり1.5mgのチオ硫酸ナトリウムと1.5mgの塩化金酸(4水塩)を加え60℃で60分間加熱して化学増感処理を行ない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。

各感光層には、造核剤としてExZK-1とExZK-2をハロゲン化銀に対しそれぞれ $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 重量%、造核促進剤としてCpd-22を $10^{-2}$ 重量%用いた。更に各層には乳化分散助剤としてアルカノールXC(Dupon社)及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、塗布助剤としてコハク酸エステル及びMagefac F-120(大日本インキ社製)を用いた。ハロゲン化銀及びコロイド銀含有層には安定剤として(Cpd-23, 24, 25)を用いた。この試料を試料番号とした。以下に実施例に用いた化合物を示す。

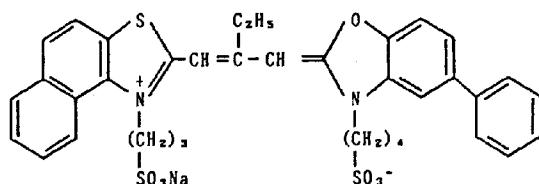
ExS-1



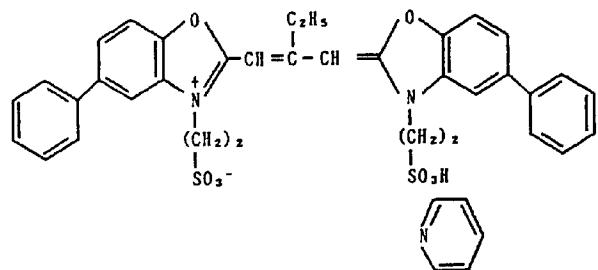
ExS-2



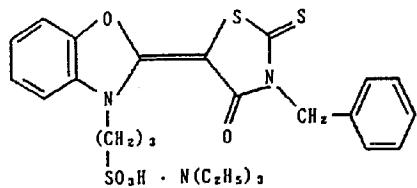
ExS-3



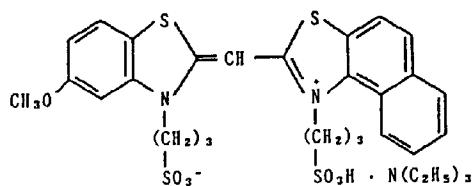
ExS-4



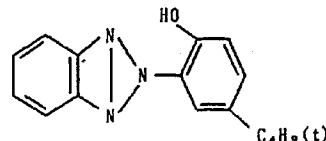
ExS-5



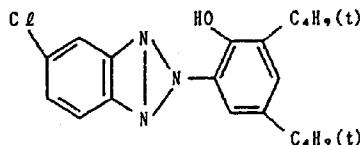
ExS-6



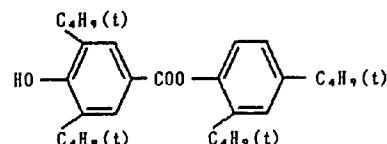
Cpd-1



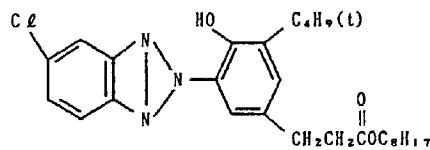
Cpd-2



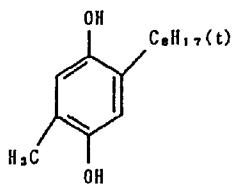
Cpd-3



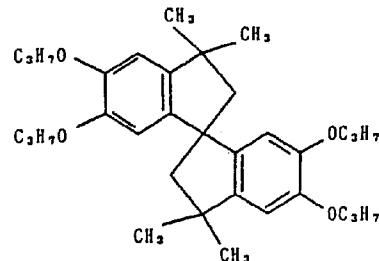
Cpd-4



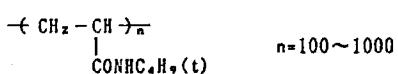
Cpd-5



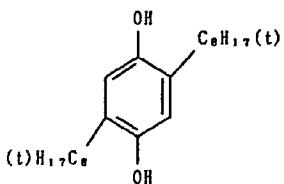
Cpd-9



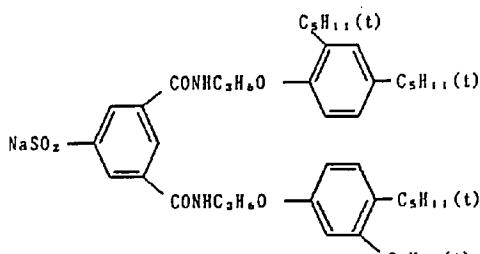
Cpd-6



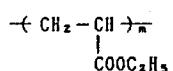
Cpd-7



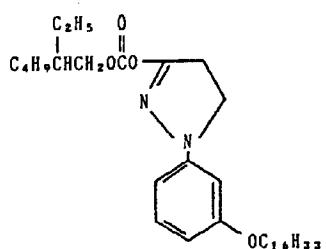
Cpd-10



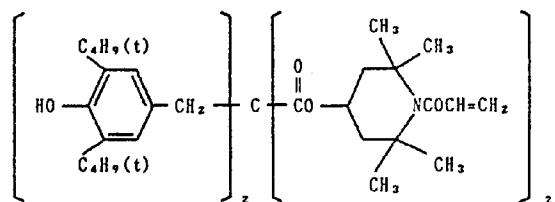
Cpd-8



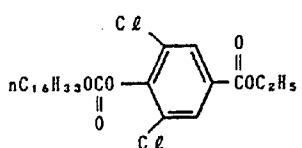
Cpd-11



Cpd-14



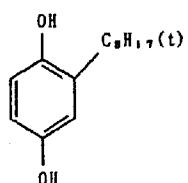
Cpd-12



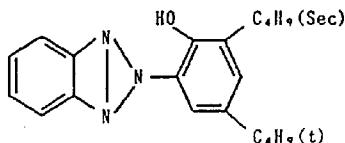
Cpd-15



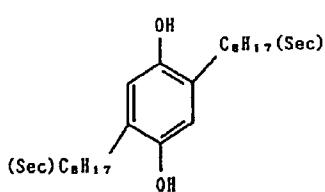
Cpd-13



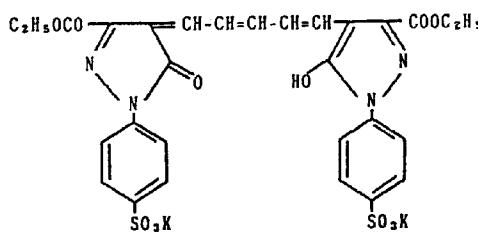
Cpd-16



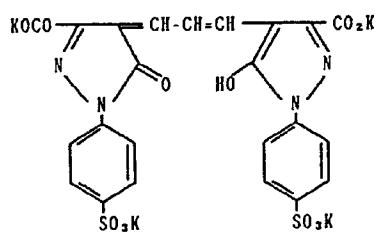
Cpd-17



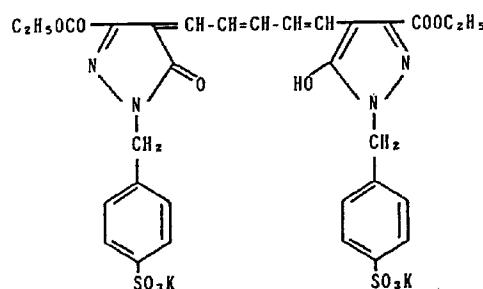
Cpd-20



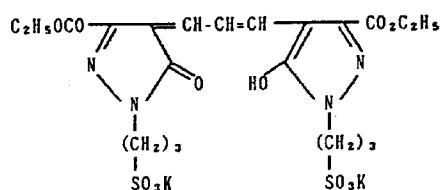
Cpd-18



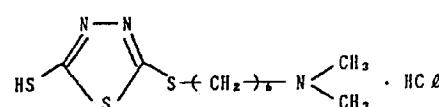
Cpd-21



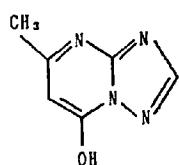
Cpd-19



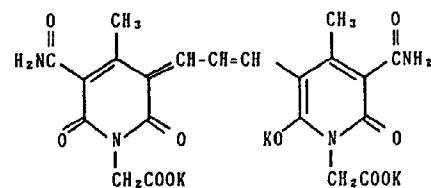
Cpd-22



Cpd-23



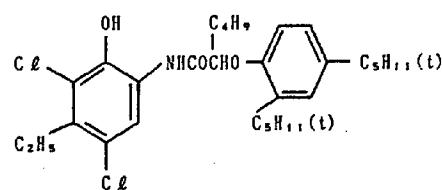
Cpd-27



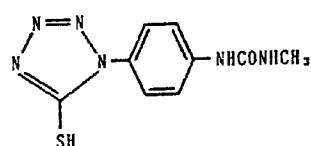
Cpd-24



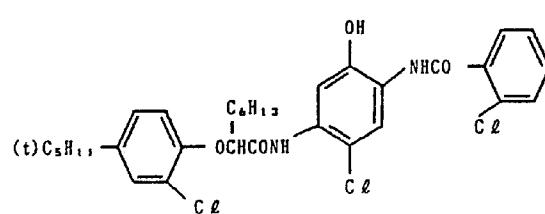
EXC-1



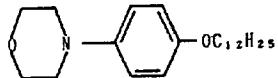
Cpd-25



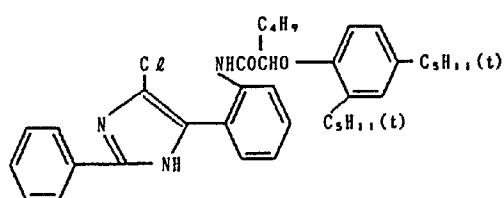
EXC-2



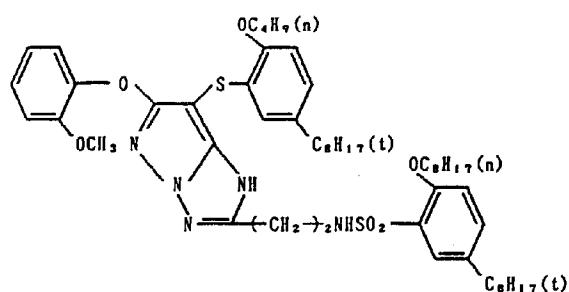
Cpd-26



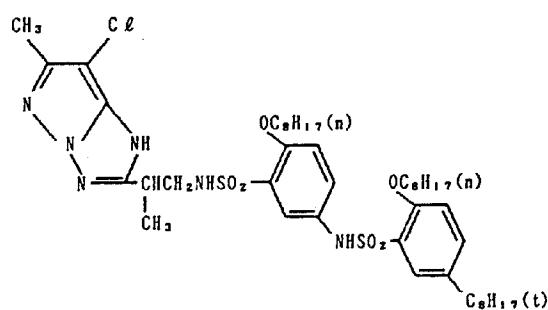
EXC-3



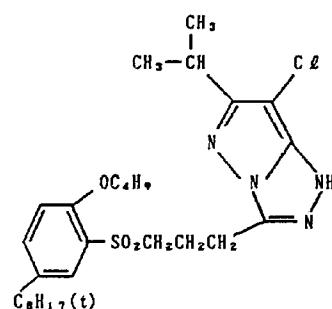
EXM-2



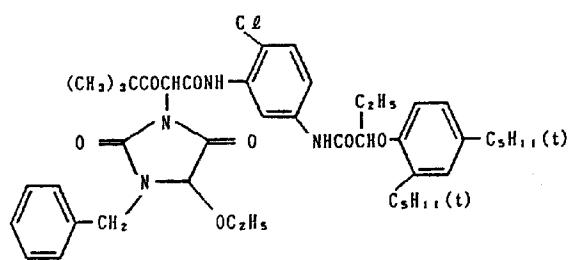
EXM-1



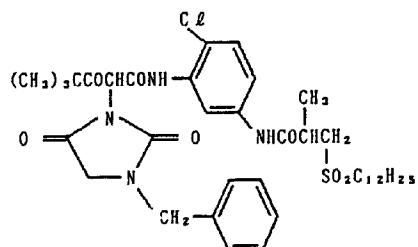
EXM-3



EXY-1



EXY-2



Solv - 1 ジ (2 - エチルヘキシル) セバケート

Solv - 2 トリノニルホスフェート

Solv - 3 ジ (3 - メチルヘキシル) フタレート

Solv - 4 トリクレジルホスフェート

Solv - 5 ジブチルフタレート

Solv - 6 トリオクチルホスフェート

Solv - 7 ジ (2 - エチルヘキシル) フタレート

H - 1 1, 2 - ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン

H - 2 4, 6 - ジクロロ - 2 - ヒドロキシ - 1, 3, 5 - トリアジンNa塩

ExZK - 1 7 - (3 - エトキシチオカルボニルアミノベンズアミド) - 9 - メチル - 10 - プロハギル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロアクリジニウムトリフルオロメタンスルホナート

ExZK - 2 2 - [4 - (3 - [3 - (3 - [5

- (3 - [2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニルカルバモイル]-4-ヒドロキシ-1-ナフチルチオ)テトラゾール-1-イル]フェニル)ウレイド]ベンゼンスルホンアミド}フェニル]-1-ホルミルヒドラジン

以上のようにして作製した試料を201とした。

次に、第3層、第4層に用いたシアソカブラーEXC-1, 2, 3の全量を本発明のシアソカブラー(1)に等モル置きかえして作製した試料を202とした。

シアソカブラー(1)の代りにシアソカブラー(5), (6), (9), (10), (11)を用いた以外は試料202の場合と同様にして各々試料203~207を作製した。

得られた試料201~207を赤フィルターを通して露光後、下記現像処理をおこなった。

得られた現像済サンプルの分光吸収を測定したところ、本発明のシアソカブラーを用いた試料202~207は、本発明以外のシアソカブラー

を用いた試料201より極めてシャープな分光吸収特性を示した。

処理工程	時間	温度	母液タンク容量	補充量
発色現像	80秒	38℃	8ℓ	300mℓ/mℓ
漂白定着	40"	33"	3"	300"
水洗(1)	40"	33"	3"	—
水洗(2)	40"	33"	3"	—
水洗(3)	15"	33"	0.5"	320"
乾燥	30"	80"		

水洗水の補充方式は、水洗浴(3)に補充し、水洗浴(3)のオーバーフロー液を水洗浴(2)に導き、水洗浴(2)のオーバーフロー液を水洗浴(1)に導く、いわゆる向流補充方式とした。このとき感光材料による漂白定着浴から水洗浴(1)への漂白定着液の持ち込み量は3.5mℓ/mℓであり、漂白定着液の持ち込み量に対する水洗水補充量の倍率は9.1倍であった。

各処理液の組成は、以下の通りであった。

#### 発色現像液

	母液	補充液
エチレンジアミンテトラ	0.5 g	0.5 g
キスメチレンホスホン酸		
ジエチレングリコール	10 mℓ	10 mℓ
ベンジルアルコール	12.0 mℓ	14.4 mℓ
臭化カリウム	0.52 g	—
塩化ナトリウム	0.06 g	—
亜硫酸ナトリウム	2.4 g	2.9 g
N, N-ジエチルヒドロ	4.0 g	4.8 g
キシリアミン		
トリエチレンジアミン(1, 4.0 g	4.8 g	
4-ジアザビシクロ[2,		
2, 2]オクタン)		
3-メチル-4-アミノ-	5.6 g	6.6 g
N-エチル-N-(β-		
メタノスルホンアミドエチル)		
アニリン硫酸塩		
炭酸カリウム	27.0 g	25.0 g
蛍光増白剤(ジアミノ	1.0 g	1.2 g

#### スチルベン系)

水を加えて	1000 mℓ	1000 mℓ
pH(25℃)	10.50	10.80

#### 漂白定着液

	母液	補充液
エチレンジアミン4酢酸・	4.0 g	母液に同じ
2ナトリウム・2水塩		
エチレンジアミン4酢酸・	46.0 g	
Fe(III)・アンモニウム・		
2水塩		
チオ硫酸アンモニウム	155 mℓ	
(700 g/mℓ)		
p-トルエンスルフィン	20.0 g	
酸ナトリウム		
重亜硫酸ナトリウム	12.0 g	
臭化アンモニウム	50.0 g	
硝酸アンモニウム	30.0 g	
水を加えて	1000 mℓ	
pH(25℃)	6.20	

水洗水

母液、補充液とも

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム  
アンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライト  
IR-400)を充填した混床式カラムに通水  
してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3  
mg/l以下に処理し、統いて二塩化イソシアヌー  
ル酸ナトリウム20mg/lと硫酸ナトリウム1.5  
g/lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範  
囲にあった。

実施例5

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持  
体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布  
し、多層カラー感光材料である試料301を作製  
した。

## (感光層組成)

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した  
塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算  
の塗布量を示す。ただし増感色素については、同

一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル  
単位で示す。

(試料101)

## 第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		1.40
第2層(中間層)		
2,5-ジ-t-ペントデシル		
ハイドロキノン		0.18
EX-1		0.07
EX-3		0.02
EX-12		0.002
U-1		0.06
U-2		0.08
U-3		0.10
HBS-1		0.10
HBS-2		0.02
ゼラチン		1.04
第3層(第1赤感乳剤層)		
乳剤A	銀	0.25

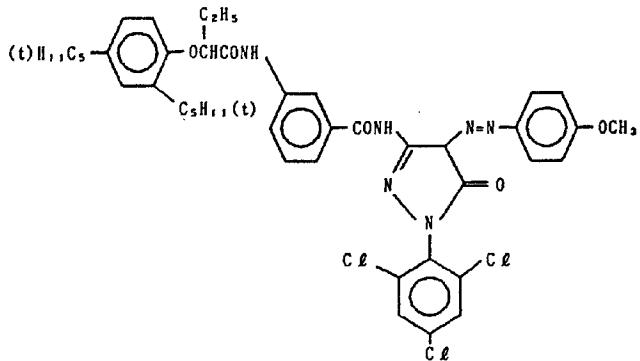
乳剤B	銀	0.25	増感色素I	$5.4 \times 10^{-5}$
増感色素I		$6.9 \times 10^{-5}$	増感色素II	$1.4 \times 10^{-5}$
増感色素II		$1.8 \times 10^{-5}$	増感色素III	$2.4 \times 10^{-4}$
増感色素III		$3.1 \times 10^{-4}$	EX-3	0.010
EX-2		0.335	EX-4	0.080
EX-10		0.020	EX-2	0.097
HBS-1		0.060	HBS-1	0.22
ゼラチン		0.87	HBS-2	0.10
第4層(第2赤感乳剤層)				
乳剤G	銀	1.0	第6層(中間層)	
増感色素I		$5.1 \times 10^{-5}$	EX-5	0.040
増感色素II		$1.4 \times 10^{-5}$	HBS-1	0.020
増感色素III		$2.3 \times 10^{-4}$	ゼラチン	0.80
EX-2		0.400	第7層(第1緑感乳剤層)	
EX-3		0.050	乳剤A	銀 0.15
EX-10		0.015	乳剤B	銀 0.15
HBS-1		0.060	増感色素V	$3.0 \times 10^{-5}$
ゼラチン		1.30	増感色素VI	$1.0 \times 10^{-4}$
第5層(第3赤感乳剤層)				
乳剤D	銀	1.60	増感色素VII	$3.8 \times 10^{-4}$
			EX-6	0.260

E X - 1	0.021	増感色素 VI	$8.0 \times 10^{-5}$
E X - 7	0.030	増感色素 VII	$3.0 \times 10^{-4}$
E X - 8	0.025	E X - 13	0.015
H B S - 1	0.100	E X - 11	0.100
H B S - 3	0.010	E X - 1	0.025
ゼラチン	0.63	H B S - 1	0.25
第8層(第2緑感乳剤層)			
乳剤 C	銀 0.45	ゼラチン	1.54
増感色素 V	$2.1 \times 10^{-5}$	第10層(イエローフィルター層)	
増感色素 VI	$7.0 \times 10^{-5}$	黄色コロイド銀	銀 0.05
増感色素 VII	$2.6 \times 10^{-4}$	E X - 5	0.08
E X - 6	0.094	H B S - 1	0.03
E X - 8	0.018	ゼラチン	0.95
E X - 7	0.026	第11層(第1青感乳剤層)	
H B S - 1	0.160	乳剤 A	銀 0.08
H B S - 3	0.008	乳剤 B	銀 0.07
ゼラチン	0.50	乳剤 F	銀 0.07
第9層(第3緑感乳剤層)			
乳剤 E	銀 1.2	E X - 9	0.721
増感色素 V	$3.5 \times 10^{-5}$	E X - 8	0.042

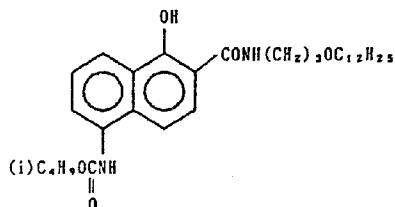
H B S - 1	0.28	ゼラチン	1.00
ゼラチン	1.10	第15層(第2保護層)	
第12層(第2青感乳剤層)			
乳剤 G	銀 0.45	ポリメチルアクリレート粒子 (直径約 $1.5 \mu m$ )	0.54
増感色素 VII	$2.1 \times 10^{-4}$	S - 1	0.20
E X - 9	0.154	ゼラチン	1.20
E X - 10	0.007	各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤 H - 1 や界面活性剤を添加した。	
H B S - 1	0.05		
ゼラチン	0.78		
第13層(第3青感乳剤層)			
乳剤 H	銀 0.77		
増感色素 VII	$2.2 \times 10^{-4}$		
E X - 9	0.20		
H B S - 1	0.07		
ゼラチン	0.69		
第14層(第1保護層)			
乳剤 I	銀 0.5		
U - 4	0.11		
U - 5	0.17		
H B S - 1	0.05		

	平均 Nel 含率 (%)	平均粒径 ( $\mu$ )	粒径分布 変動係数 (X)	直径/ 厚み比	銀 (Ag) 含率 (%)	銀 量/粒 (kg)
乳液 A	4.1	0.45	2.7	1	37/2x8 = 1/3 (13/1), 二重構造粒子	
" B	8.9	0.70	1.4	1	37/2x8 = 3/7 (25/2), 二重構造粒子	
" C	1.0	0.75	3.0	2	37/2x8 = 1/2 (24/3), 二重構造粒子	
" D	1.6	1.05	3.5	2	37/2x8 = 1/2 (40/0), 二重構造粒子	
" E	1.0	1.05	3.5	3	37/2x8 = 1/2 (24/3), 二重構造粒子	
" F	4.1	0.25	2.8	1	37/2x8 = 1/3 (13/1), 二重構造粒子	
" G	13.6	0.75	2.5	2	37/2x8 = 1/2 (40/0), 二重構造粒子	
" H	1.4	1.30	2.5	3	37/2x8 = 37/63 (34/3), 二重構造粒子	
" I	1	0.07	1.5	1	均一粒子	

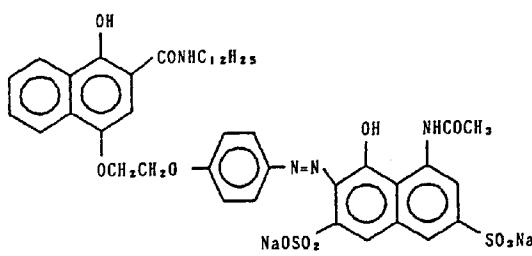
EX - 1



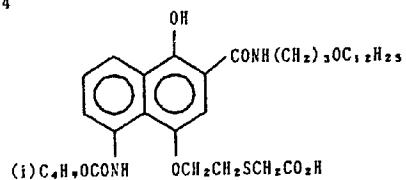
EX - 2



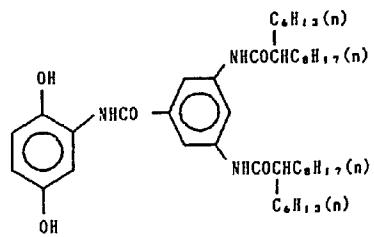
EX - 3



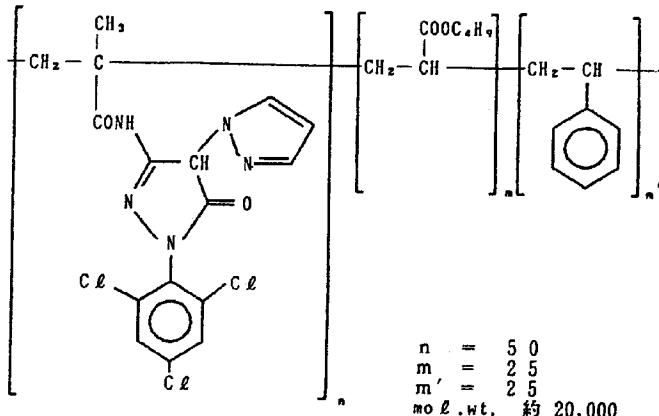
EX - 4



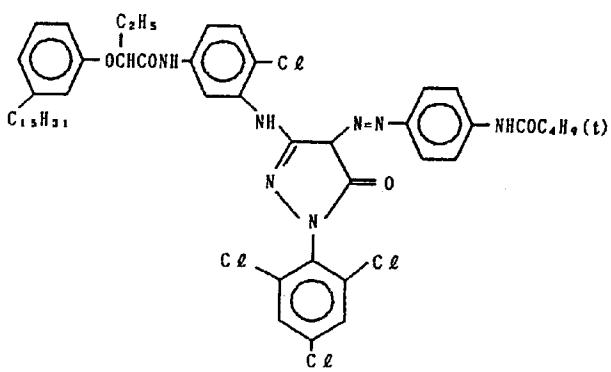
EX - 5



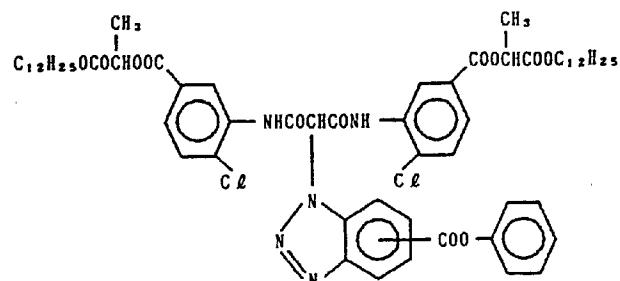
EX - 6



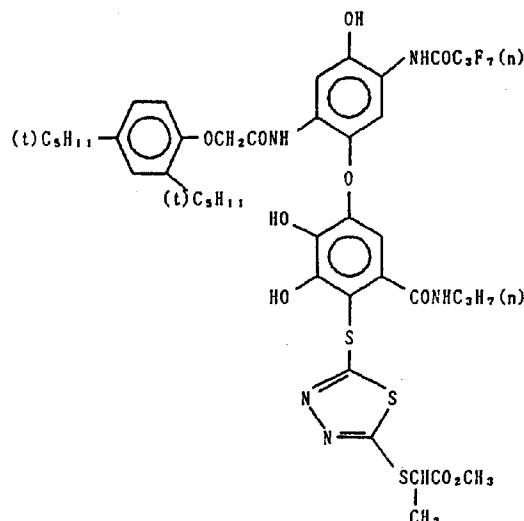
EX - 7



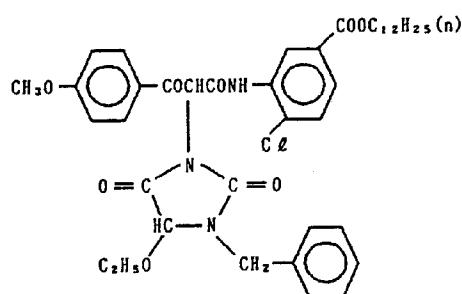
EX - 8



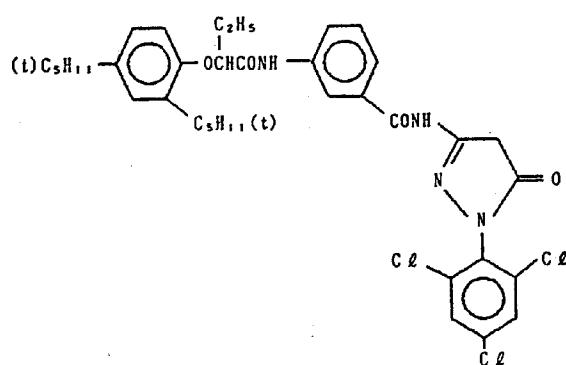
EX - 10



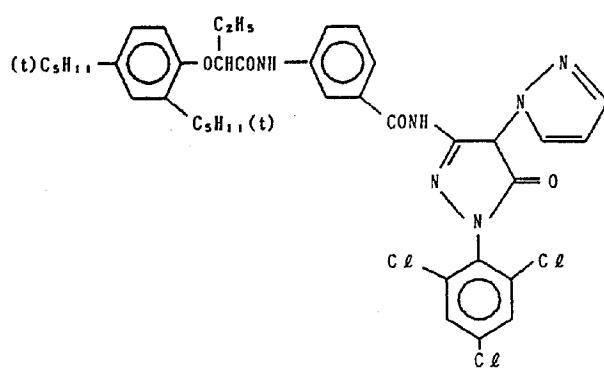
EX - 9



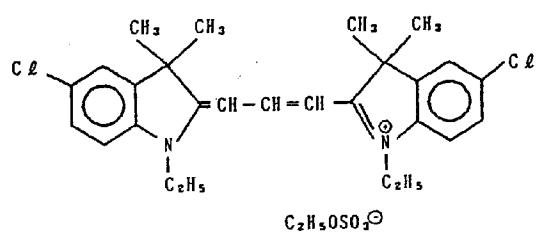
EX - 11



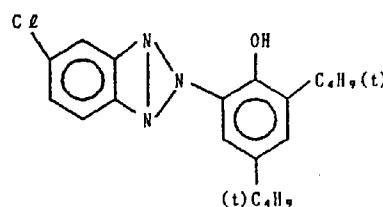
EX - 13



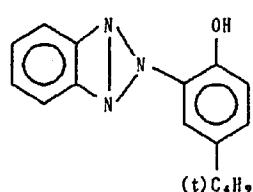
EX - 12



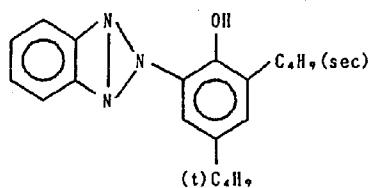
U - 1



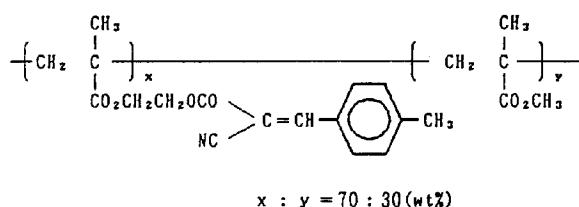
U - 2



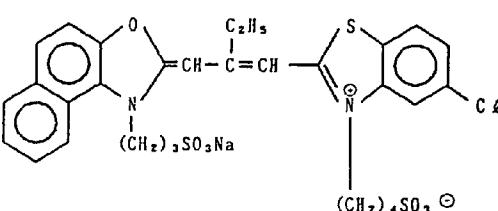
U - 3



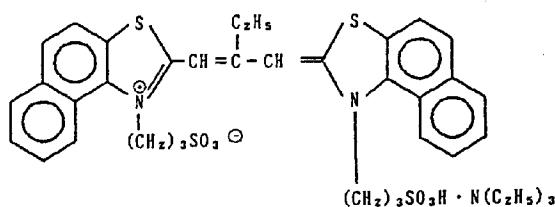
U - 4



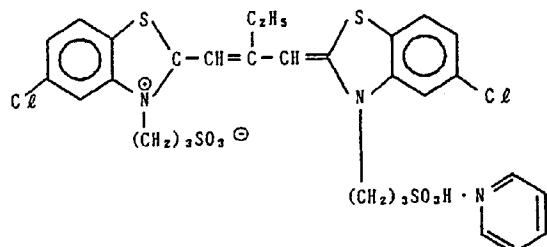
增感色素 I



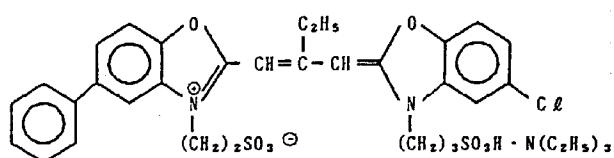
增感色素 II



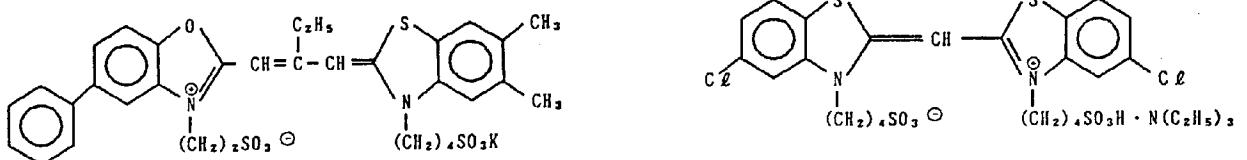
增感色素 V



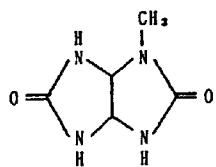
增感色素 VI



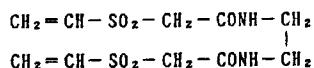
增感色素 VII



S-1



H-1



以上のようにして作製した試料を301とした。

次に、第3層、第4層、第5層に用いたシアンカプラーEX-2、EX-4の全量を本発明のシアンカプラー(I)に各層それぞれ等モル置きかえして作製した試料を302とした。

シアンカプラー(I)の代りに、シアンカプラー(5)、(6)、(9)、(10)を用いた以外は試料302の場合と同様にして各々試料303～307を作製した。

得られた試料301～307を赤フィルターを通して露光後、下記現像処理をおこなった。

得られた現像済サンプルの分光吸収を測定したところ、本発明のシアンカプラーを用いた試料302～307は、本発明以外のシアンカプラーを用いた試料301より極めてシャープな分光吸収特性を示した。

## 処理工程

工程	処理温度	時間	補充量*	タンク容量
発色現像	37.8℃	3' 15"	21	5ℓ
漂白	38.0℃	45"	4.5	2ℓ
定着①	38.0℃	45"	(2タンク向流) 方式	2ℓ
定着②	38.0℃	45"	3.0	2ℓ
安定①	38.0℃	20"	(3タンク向流) 方式	1ℓ
安定②	38.0℃	20"		1ℓ
安定③	38.0℃	20"	3.5	1ℓ
乾燥	55℃	1' 00"		

\* 補充量：35mm幅の感光材料1m長さ当り。

尚使用した自動現像機の定着タンク内には、  
特開昭63-183460号第3ページに記載の噴流攪拌装置が具備され、感光材料の乳剤面に対し定着液の噴流を衝突させながら処理を行なった。

## (発色現像液)

	母液(g)	補充液(g)
ヒドロキシエチルイミノ	5.0	6.0
二酢酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	3.0
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.3	0.5
ヨウ化カリウム	1.2 mg	—
ヒドロキシルアミン	2.0	3.6
硫酸塩		
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ]-2-メチルアニリン	$1.0 \times 10^{-2}$ mol	$1.3 \times 10^{-2}$ mol
硫酸		
水を加えて	1.0 ℥	1.0 ℥
pH	10.00	10.15
 (漂白液)		
母液(g) 補充液(g)		
1,3-ジアミノプロパン	130	190

四酢酸第二鉄錯塩			ロダンアンモニウム	100.0	150.0
1, 3-ジアミノプロパン	3.0	4.0	チオ尿素	3.0	5.0
四酢酸			3, 6-ジチア-1, 8-	3.0	5.0
臭化アンモニウム	85	120	オクタジオール		
酢酸	50	70	水を加えて	1.0 ℥	1.0 ℥
硝酸アンモニウム	30	40	酢酸アンモニアを加えてpH	6.5	6.7
水を加えて	1.0 ℥	1.0 ℥	(安定液) 母液、補充液共通		
酢酸とアンモニアで	pH4.3	pH3.5	ホルマリン(37%)	1.2 ml	
pH調整			5-クロロ-2-メチル-4-	6.0 mg	
(定着液)			イソチアツリン-3-オン		
			2-メチル-4-イソ	3.0 mg	
	母液(g)	補充液(g)	チアツリン-3-オン		
1-ヒドロキシエチリデン	5.0	7.0	界面活性剤	0.4	
-1, 1-ジホスホン酸			[ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ ]		
エチレンジアミン四酢酸	0.5	0.7	エチレングリコール	1.0	
二ナトリウム塩			水を加えて	1.0 ℥	
亜硫酸ナトリウム	10.0	12.0	pH	5.0-7.0	
重亜硫酸ナトリウム	8.0	10.0	実施例6		
チオ硫酸アンモニウム	170.0 ml	200.0 ml	試料401の作製		
水溶液(700 g/l)					

下塗りを施した厚み127μの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料401とした。

#### 第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド	0.25 g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U-1	0.04 g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U-2	0.1 g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U-3	0.1 g/m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒O-1	0.1 cc/m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層(乾燥膜厚2μ)

#### 第2層：中間層

A-14	2.5 mg/m <sup>2</sup>
化合物H-1	0.05 g/m <sup>2</sup>
乳剤A	銀量 0.05 g/m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒O-2	0.05cc/m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

#### 第3層：第1赤感乳剤層

増感色素S-1(0.47 mg/m<sup>2</sup>)及びS-2(0.02 mg/m<sup>2</sup>)で分光増感された単分散沃

奥化銀乳剤 銀量……0.15 g/m<sup>2</sup>  
(ヨード含量4モル%、平均粒子サイズ0.20  
μ、粒径に係る変動係数(以下単に変動係数  
と略す)12%)

増感色素S-1(0.51 mg/m<sup>2</sup>)及びS-2(0.03 mg/m<sup>2</sup>)で分光増感された単分散性  
内部潜像型沃奥化銀乳剤

銀量……0.20 g/m<sup>2</sup>  
(ヨード含量4モル%、平均粒子サイズ0.40  
μ、潜像から粒子表面までの距離100Å,  
変動係数14%)

乳剤B	銀量……0.05 g/m <sup>2</sup>
A-1	0.60 mg/m <sup>2</sup>
化合物H-6	0.01 g/m <sup>2</sup>
カプラ-C-1	0.13 g/m <sup>2</sup>
カプラ-C-2	0.033 g/m <sup>2</sup>
カプラ-C-10	0.1 g/m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒O-2	0.02 cc/m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層(乾燥膜厚0.7μ)

#### 第4層：第2赤感乳剤層

増感色素 S - 1 (1.1 mg / m <sup>2</sup> ) 及び S - 2 (0.04 mg / m <sup>2</sup> ) で分光増感された単分散沃 臭化銀乳剤 銀量 ..... 0.53 g / m <sup>2</sup>	
(ヨード含量 3 モル%、平均粒子サイズ 0.55 μ、変動係数 1.6%)	
A - 4	0.02 mg / m <sup>2</sup>
カブラー C - 1	0.40 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 2	0.07 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 9	0.05 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.22 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1.7 μ)	
第5層：第3赤感乳剤層	
増感色素 S - 1 (1.1 mg / m <sup>2</sup> ) 及び S - 2 (0.04 mg / m <sup>2</sup> ) で分光増感された単分散沃 臭化銀乳剤 銀量 ..... 0.53 g / m <sup>2</sup>	
(ヨード含量 2 モル%、平均粒子サイズ 0.07 μ、変動係数 1.7%)	
A - 7	1.2 mg / m <sup>2</sup>
カブラー C - 6	0.35 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 8	0.20 g / m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 0.7 μ)	
第8層：第2緑感乳剤層	
増感色素 S - 3 (0.29 g / m <sup>2</sup> ) 及び S - 4 (0.3 mg / m <sup>2</sup> ) で分光増感された単分散性の 内部潜像型沃臭化銀乳剤	
銀量 ..... 0.5 g / m <sup>2</sup>	
(ヨード含量 2.5 モル%、平均粒子サイズ 0.5 μ、変動係数 1.8%、潜像から粒子表面まで の距離 100 Å)	
A - 6	0.2 mg / m <sup>2</sup>
化合物 H - 6	0.01 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 3	0.2 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.13 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1.7 μ)	
第9層：第3緑感乳剤層	
増感色素 S - 3 (0.9 g / m <sup>2</sup> ) 及び S - 4 (0.3 mg / m <sup>2</sup> ) で分光増感された平板状沃臭 化銀乳剤 銀量 ..... 0.5 g / m <sup>2</sup>	
(ヨード含量 2 モル%、直径 / 厚みの比が 7 以 上の粒子が、全粒子の投影面積の 50 % を占め	

高沸点有機溶媒 O - 2	0.06 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1.8 μ)	
第6層：中間層	
A - 1 0	10 mg / m <sup>2</sup>
A - 1 1	5 mg / m <sup>2</sup>
化合物 H - 1	0.1 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.1 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1 μ)	
第7層：第1緑感乳剤層	
増感色素 S - 3 (2.2 mg / m <sup>2</sup> ) 及び S - 4 (1.0 mg / m <sup>2</sup> ) で分光増感された単分散沃臭 化銀乳剤 銀量 ..... 0.5 g / m <sup>2</sup>	
(ヨード含量 3 モル%、平均粒子サイズ 0.35 μ、変動係数 1.9%)	
乳剤 B	0.05 g / m <sup>2</sup>
A - 5	0.12 mg / m <sup>2</sup>
化合物 H - 6	0.01 g / m <sup>2</sup>
化合物 H - 5	0.005 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 3	0.27 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.05 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 0.10 μ)	
A - 2	1.5 mg / m <sup>2</sup>
カブラー C - 4	0.2 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.03 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1.7 μ)	
第10層：中間層	
化合物 H - 4	0.1 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.1 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 0.05 μ)	
第11層：黄色フィルター層	
黄色コロイド銀	銀量 ..... 0.12 g / m <sup>2</sup>
化合物 A - 1 5	0.22 g / m <sup>2</sup>
化合物 H - 1	0.02 g / m <sup>2</sup>
化合物 H - 2	0.03 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2	0.04 cc / m <sup>2</sup>
を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 1 μ)	
第12層：第1青感乳剤層	
増感色素 S - 5 (1.0 g / m <sup>2</sup> ) で分光増感され た平板状沃臭化銀乳剤	
銀量 ..... 0.6 g / m <sup>2</sup>	

(ヨード含量 3 モル%、直径／厚みの比が 7 以上  
上の粒子が、全粒子の投影面積の 50% を占  
める。粒子の平均厚み 0.10 μ)

乳剤 A	銀量	0.1 g / m <sup>2</sup>
A - 7		0.5 mg / m <sup>2</sup>
カブラー C - 5		0.5 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2		0.1 cc / m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層（乾燥膜厚 1.5 μ）

#### 第13層：第2青感乳剤層

増感色素 S - 5 (2.0 g / m<sup>2</sup>) で分光増感され  
た平板状沃臭化銀乳剤

銀量……… 1.1 g / m<sup>2</sup>

(ヨード含量 2.5 モル%、直径／厚みの比が 7  
以上の粒子が、全粒子の投影面積の 50% を占  
める。粒子の平均厚み 0.15 μ)

A - 12	銀量	1.0 mg / m <sup>2</sup>
カブラー C - 7		1.2 g / m <sup>2</sup>
カブラー C - 8		0.2 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2		0.07 cc / m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層（乾燥膜厚 3 μ）

16、ゼラチン硬化剤 H - 3、及び界面活性剤を  
添加した。

#### 乳剤 A, B の調製

コントロールド・ダブルジェット法により、平均  
粒子サイズ 0.15 μ の臭化銀立方体乳剤を調製し、ヒドラジンおよび金錯塩を用いて低 pAg 下  
でかぶらせた（乳剤 A とする）。

このように調製した乳剤 A の表面に臭化銀を  
250 Å の厚みでシエル付をしたもの乳剤 B と  
する。

試料を作るのに用いた化合物を以下に示す。

#### 第14層：第1保護層

A - 13	銀量	0.10 mg / m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U - 1		0.02 g / m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U - 2		0.03 g / m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U - 3		0.03 g / m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 U - 4		0.29 g / m <sup>2</sup>
高沸点有機溶媒 O - 2		0.28 cc / m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層（乾燥膜厚 2 μ）

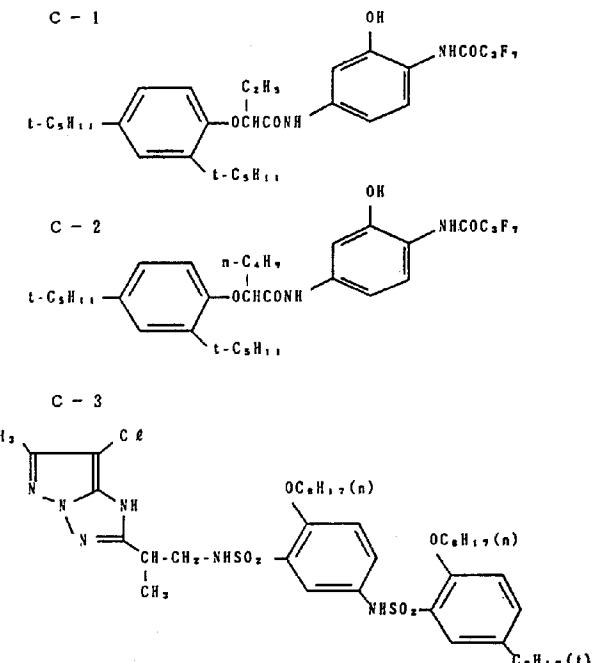
#### 第15層：第2保護層

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

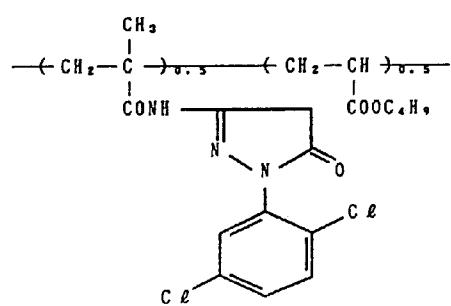
銀量	0.1 g / m <sup>2</sup>
(ヨード含量 1 モル%、平均粒子サイズ 0.06 μ)	
A - 8	1.0 mg / m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレート粒子	0.1 g / m <sup>2</sup>
(平均粒子 1.5 μ)	
A - 3	0.2 g / m <sup>2</sup>
A - 9	1.0 mg / m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層（乾燥膜厚 0.8 μ）

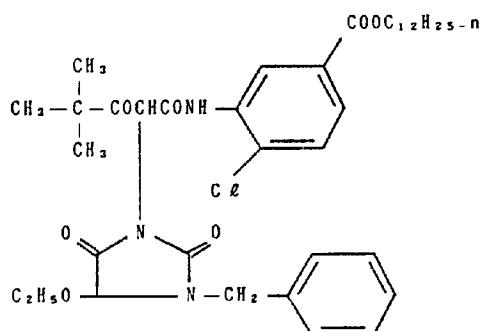
各層には上記組成物の他に、カブリ防止剤 A -



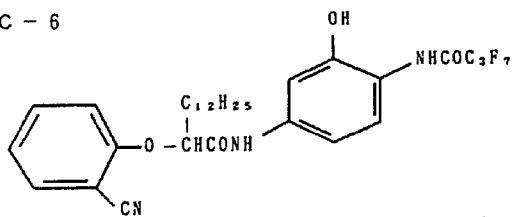
C - 4



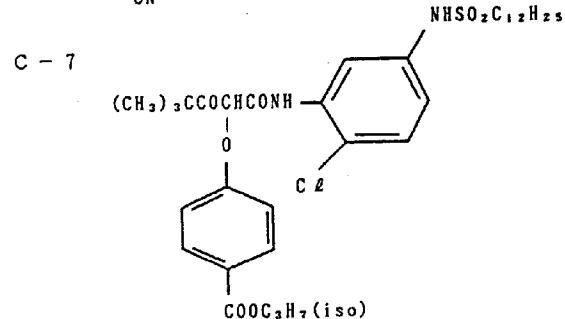
C - 5



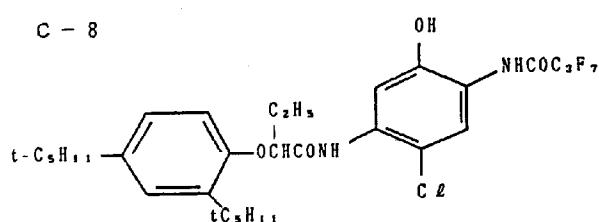
C - 6



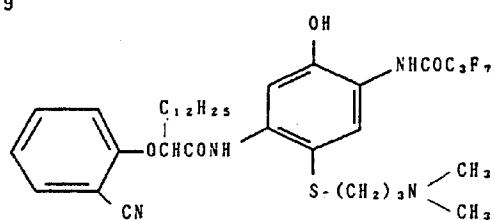
C - 7



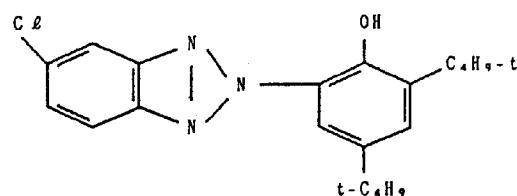
C - 8



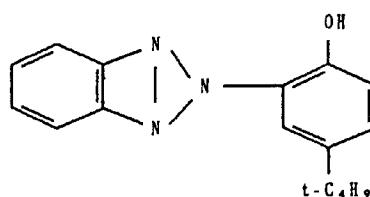
C - 9



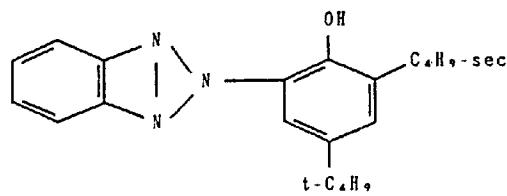
U - 1



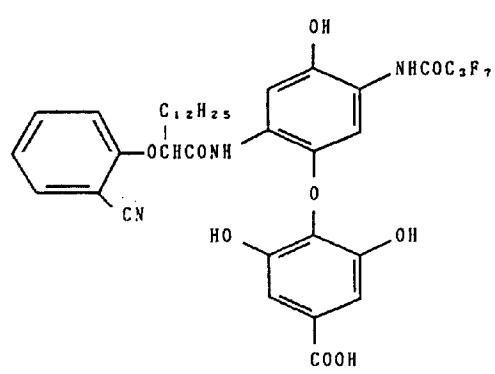
U - 2



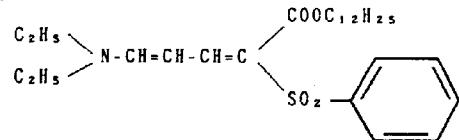
U - 3



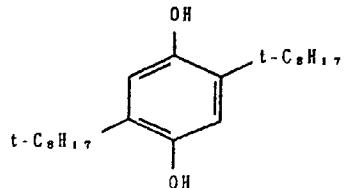
C - 10



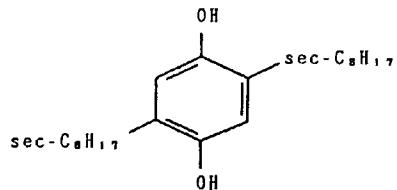
U - 4



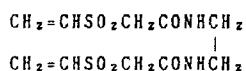
H - 1



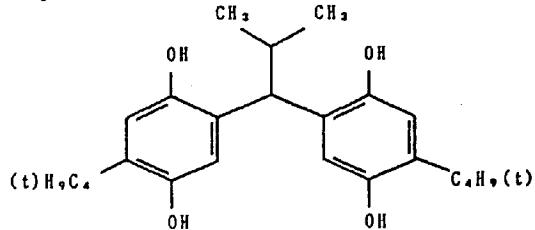
H - 2



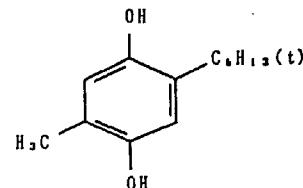
H - 3



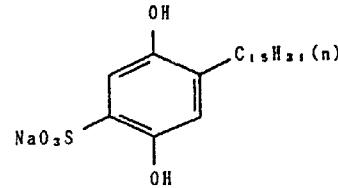
H - 4



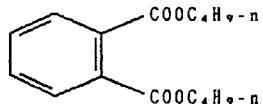
H - 5



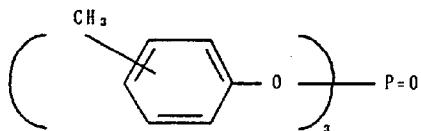
H - 6



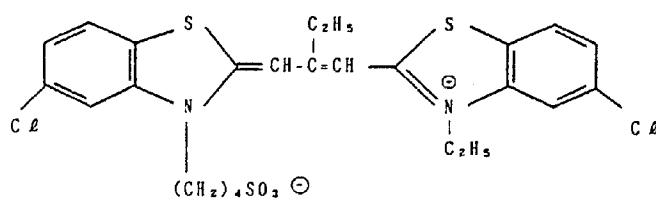
O - 1



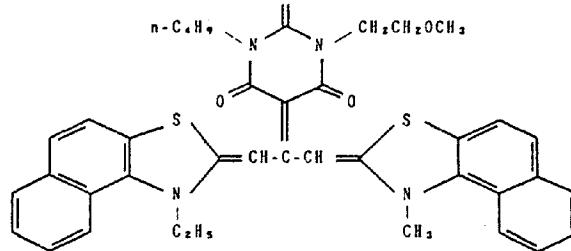
O - 2



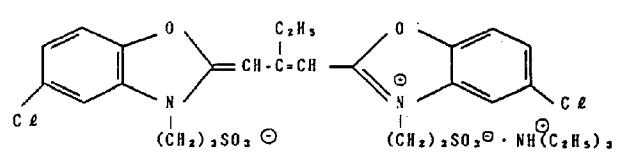
S - 1



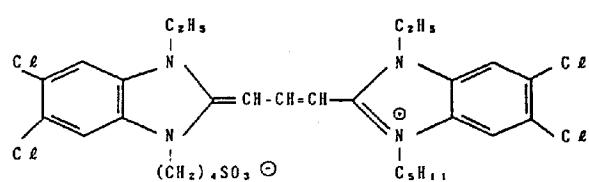
S - 2

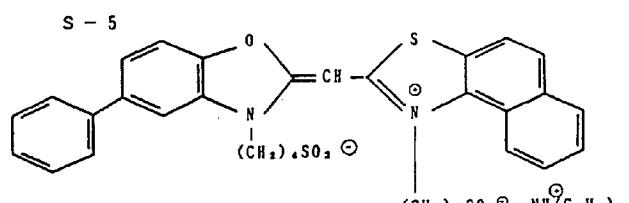


S - 3

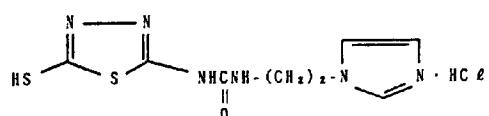


S - 4

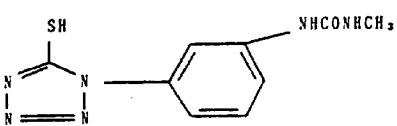




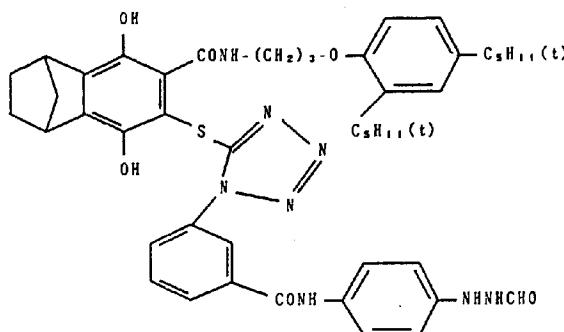
A - 1



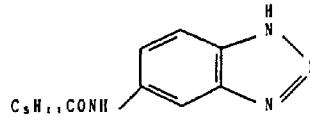
A - 3



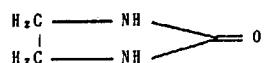
A - 4



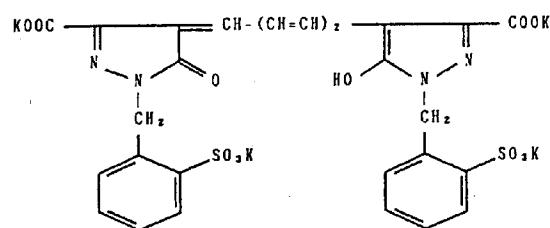
A - 5



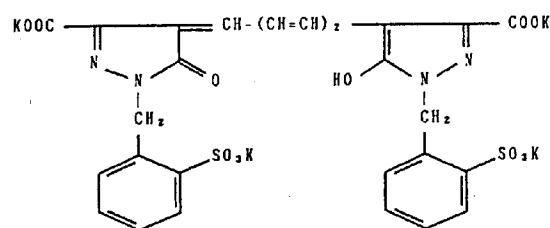
A - 6



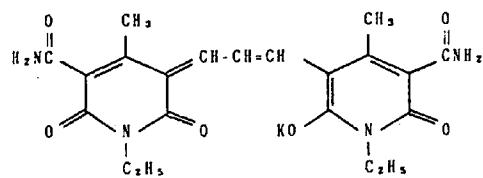
A - 10

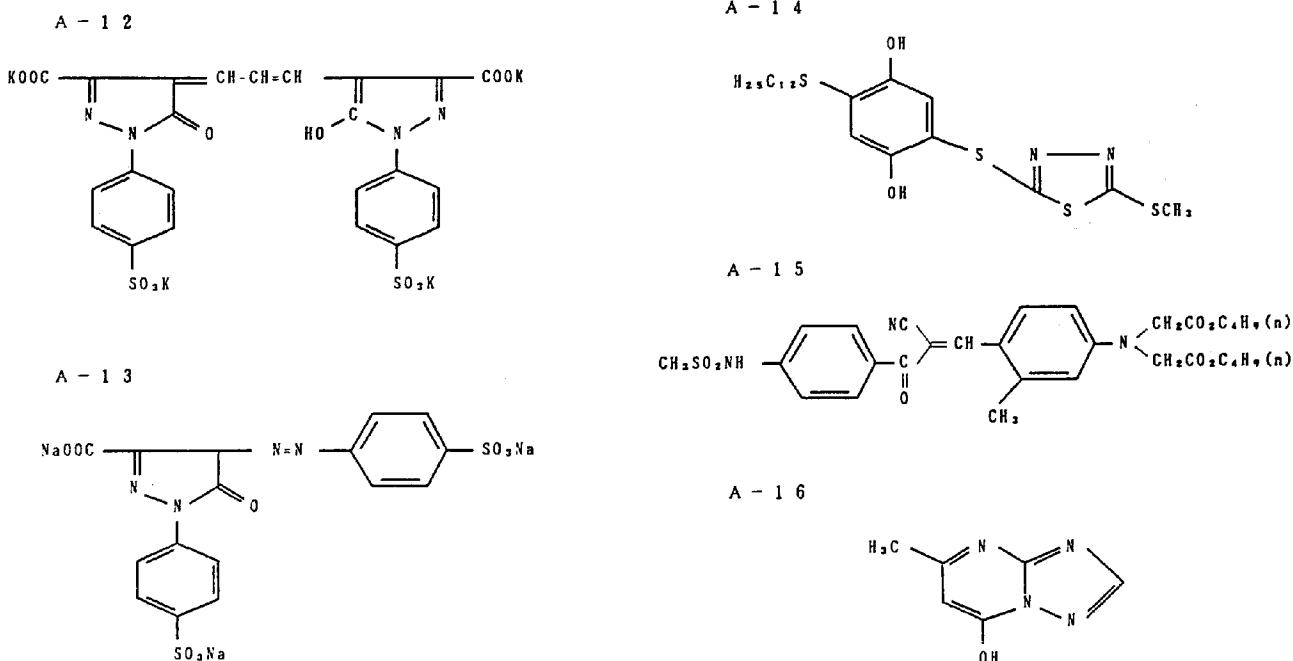


A - 10



A - 11





以上のように作製した試料を401とした。

次に第3層、第4層、第5層に用いたシアンカブラーC-1、C-2、C-6、C-8の全量を本発明のシアンカブラー(1)に各層それぞれ等モル置きかえして作製した試料を402とした。

シアンカブラー(1)の代わりにシアンカブラー(5)、(6)、(9)、(16)、(17)を用いた他は、試料402の場合と同様にして各々試料403～407を作製した。

得られた試料401～407を赤フィルターを通して露光後、下記現像処理をおこなった。

得られた現像済サンプルの分光吸収を測定したところ、本発明のシアンカブラーを用いた試料402～407は本発明以外のシアンカブラーを用いた試料401より極めてシャープな分光吸収特性を示した。

処理工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃
水洗	2"	38"
反転	2"	38"
発色現像	6"	38"
調整	2"	38"
漂白	6"	38"
定着	4"	38"
水洗	4"	38"
安定	1"	25"

各処理液の組成は、以下の通りであった。

#### 第一現像液

ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	2.0 g
ホスホン酸・5ナトリウム塩	
亜硫酸ナトリウム	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸	20 g
カリウム	
炭酸カリウム	33 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g
チオシアノ酸カリウム	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 g
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	9.60

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

#### 反転液

ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	3.0 g
ホスホン酸・5ナトリウム塩	
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g
p-アミノフェノール	0.1 g
水酸化ナトリウム	8 g
冰酢酸	15 ml
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	6.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 調整液

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	12 g
1-チオグリセリン	0.4 ml
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	6.20

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 漂白液

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)	120 g
・アンモニウム・2水塩	
臭化カリウム	100 g
硝酸アンモニウム	10 g
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	5.70

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 発色現像液

ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	2.0 g
ホスホン酸・5ナトリウム塩	
亜硫酸ナトリウム	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g
臭化カリウム	1.0 g
ヨウ化カリウム	90 g
水酸化ナトリウム	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	11.80

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 定着液

チオ硫酸ナトリウム	80 g
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	6.60

pHは、塩酸又はアンモニア水で調整した。

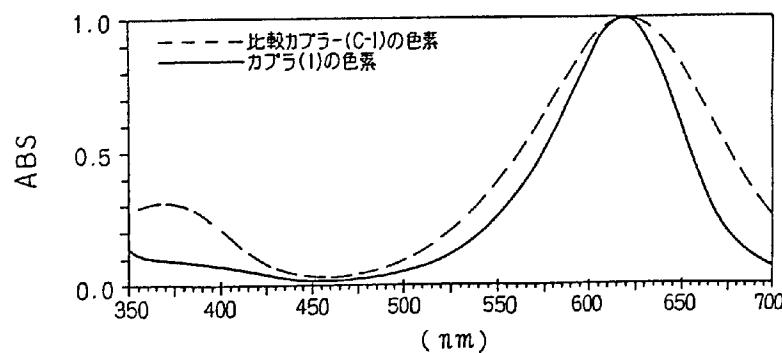
#### 安定液

ホリマリン(37%)	5.0 ml
ポリオキシエチレン-p-モノノール	0.5 ml
フェニルエーテル(平均重合度10)	
<u>水を加えて</u>	1000 ml
pH	調整せず

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はカプラー(1)及び比較カプラー(C-1)から得た色素の吸収スペクトルである。

第1図



## 第1頁の続き

- ②発明者 山川 一義 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
- ②発明者 山崎 茂 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
- ②発明者 坂上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内